

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки – 16.04.01 Техническая физика
 Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование водородостойкости и коррозионной стойкости сплава Zr-1Nb, легированного титаном методом высокодозовой имплантации низкоэнергетичных ионов

УДК 669.296:669.788:620.197

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Захарченко С. А.		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения экспериментальной физики	Кашкаров Е. Б.	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Кашук И.В.	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООТД	Сечин А.А.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель НОЦ Б.П. Вейнберга	Кривобоков В.П.	д.ф.-м.н., профессор		

**Результаты обучения магистров
направления 16.04.01 «Техническая физика»
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
Р1	Демонстрировать и использовать теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, составляющих основу современной технической физики, вскрывать физическую сущность проблем, возникающих при проектировании и реализации радиационных и плазменных технологий.	Требования ФГОС (ОПК-2, ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р2	Профессионально эксплуатировать современное научное и технологическое оборудование и приборы в процессе создания и реализации радиационных и плазменных технологий	Требования ФГОС (ОПК-1). СУОС ТПУ (УК 2, УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р3	Заниматься научно-исследовательской деятельностью в различных отраслях технической физики, связанных с современными радиационными и пучково-плазменными технологиями, критически анализировать современные проблемы, ставить задачи и разрабатывать программу исследований, выбирать адекватные методы решения задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты	Требования ФГОС (ОПК-5, ОПК-7, ПК-5, ПК- 8). СУОС ТПУ (УК 1). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р4	Самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для прогнозирования результатов воздействия различных радиационных и плазменных потоков на вещество, а также оптимизации параметров радиационных и пучково-плазменных технологий, с использованием современных физико-математических методов, стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств.	Требования ФГОС (ОПК-6, ПК-6, 7). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р5	Разрабатывать и оптимизировать современные пучковые и плазменные технологии с учётом экономических и экологических требований, проводить наладку и испытания технологических установок и аналитического оборудования, решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.	Требования ФГОС (ПК-12,13,14). СУОС ТПУ (УК 6). <i>CDIO Syllabus</i> (4.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1., 1.2, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
Р6	Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, формулировать технические задания, составлять техническую документацию, разрабатывать и использовать средства автоматизации, анализировать варианты проектных, конструкторских и технологических	Требования ФГОС (ПК-15, 16). СУОС ТПУ (УК 2, УК3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями

Код	Результат обучения	Требования ФГОС ВО, СУОС, критериев АИОР, и/или заинтересованных сторон
	решений, разрабатывать проекты и проектную документацию для создания оборудования, реализующего пучковые и плазменные технологии.	международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P7	Заниматься научно-педагогической деятельностью в области технической физики, участвовать в разработке программ учебных дисциплин, проводить учебные занятия, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся, применять и разрабатывать новые образовательные технологии	Требования ФГОС (ПК-9, 10, 11). СУОС ТПУ (УК 1, УК3, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 АИОР (п. 2.4), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P8	Владеть приёмами и методами работы с персоналом, находить оптимальные решения при реализации технологий и создании продукции, управлять программами освоения новой продукции и технологий.	Требования ФГОС (ОПК-3). СУОС ТПУ (УК 1, УК3). <i>CDIO Syllabus</i> (4.7). Критерий 5 (п. 2.4) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P9	Анализировать и систематизировать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области радиационных и пучково-плазменных технологий, внедрять новые наукоёмкие технологии, готовить документы по защите интеллектуальной собственности, разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности, осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов.	Требования ФГОС (ПК-5). СУОС ТПУ (УК 1, УК2). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P10	Развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять своё научное мировоззрение.	СУОС ТПУ (УК 6). Критерий 5 (п. 2.6) АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P11	Активно общаться в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового общения	Требования ФГОС (ОПК - 7). СУОС ТПУ (УК4, УК5). <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.3). Критерий 5 АИОР (п. 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P12	Участвовать в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, проявлять инициативу, брать на себя всю полноту ответственности, уметь находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач.	Требования ФГОС (ОПК,3 ОПК-4). СУОС ТПУ (УК 3). <i>CDIO Syllabus</i> (2.1, 2.2, 2.3, 2.4). Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки – 16.04.01 Техническая физика
 Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Кривобоков В.П.
 (Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации
(магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ81	Захарченко Светлане Александровне

Тема работы:

Исследование водородостойкости и коррозионной стойкости сплава Zr-1Nb, легированного титаном методом высокодозовой имплантации низкоэнергетических ионов	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектом исследования служит циркониевый сплав Zr-1Nb легированный титаном, а предметом его исследования являются структурные и функциональные свойства.</p>
---	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов (аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</p>	<p>Литературный обзор по тематике коррозии циркониевых сплавов на воздухе и в потоке водяного пара; анализ литературных источников по методам модифицирования поверхности и покрытиям для защиты циркониевых сплавов от высокотемпературной коррозии; исследование структурных и функциональных свойств модифицированной поверхности сплава до и после высокотемпературного окисления; раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»; раздел «Социальная ответственность».</p>
<p>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Титульный лист. 2. Abstract. 3. Актуальность. 4. Актуальность. 5. Цель и задачи работы. 6. Материалы и методы исследования. 7. Материалы и методы исследования. 8. Структура сплава Zr-1Nb, подвергнутого высокодозовой низкоэнергетической ионной имплантации титана. 9. Кинетика наводороживания сплава Zr-1Nb, имплантированного титаном. 10. Коррозионный привес. 11. Распределение элементов в окисленных образцах. 12. Микроструктура окисленных образцов. 13. Заключение. 14. Положение выносимое на защиту.
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)</p>	
<p style="text-align: center;">Раздел</p>	<p style="text-align: center;">Консультант</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p style="text-align: center;">Кацук Ирина Вадимовна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p style="text-align: center;">Сечин Андрей Александрович</p>
<p>Раздел на иностранном языке</p>	<p style="text-align: center;">Утятина Янина Викторовна</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>1. Литературный обзор</p>	
<p>1.1. Коррозия циркониевых сплавов на воздухе и в водяном паре</p>	
<p>1.1.1. Окисление циркония</p>	
<p>1.1.2. Коррозионные механизмы. Равномерная Коррозия</p>	
<p>1.1.3. Нодулярная коррозия</p>	
<p>1.1.4. Теневая коррозия</p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	
--	--

Задание выдал руководитель:

<p style="text-align: center;">Должность</p>	<p style="text-align: center;">ФИО</p>	<p style="text-align: center;">Ученая степень, звание</p>	<p style="text-align: center;">Подпись</p>	<p style="text-align: center;">Дата</p>
--	--	---	--	---

Доцент отделения экспериментальной физики	Кашкаров Е. Б.	к.ф.-м.н.		
---	----------------	-----------	--	--

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Захарченко С. А.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ81	Захарченко Светлане Александровне

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	магистр	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска. Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ.
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование.
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления во внебюджетные фонды 30 %.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала инженерных решений (ИР)</i>	Анализ и оценка конкурентоспособности НИ. SWOT-анализ.
2. <i>Формирование плана и графика разработки и внедрения ИР</i>	Определение структуры выполнения НИ. Определение трудоемкости работ. Разработка графика проведения исследования.
3. <i>Составление бюджета инженерного проекта (НИ)</i>	Расчет бюджетной стоимости НИ.
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Определение интегрального показателя ресурсоэффективности.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности НИ
2. Матрица SWOT
3. Диаграмма Ганта
4. Бюджет НИ
5. Основные показатели эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Кащук И.В.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Захарченко Светлана Александровна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ81	Захарченко Светлане Александровне

Школа	ИЯТШ	Отделение (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Тема ВКР:

Исследование водородостойкости и коррозионной стойкости сплава Zr-1Nb, легированного титаном методом высокодозовой имплантации низкоэнергетических ионов	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Циркониевый сплав легированный титаном.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	– ГОСТ 12.1.029-80 Система стандартов безопасности труда; – СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений; – СанПин 23-05-95 Естественное и искусственное освещение; – ГОСТ 12.1.002-84. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах.
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	– повышенный уровень шума; – электробезопасность; – пожаробезопасность.
3. Экологическая безопасность:	– металлические отходы.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	– ситуация техногенного характера; – ситуация природного характера.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООТД	Сечин А.А.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Захарченко Светлана Александровна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа 126 с., 28 рис., 23 табл., 133 источников, 1 приложение на английском языке.

Ключевые слова: циркониевый сплав Zr-1Nb, высокодозовая имплантация низкоэнергетичных ионов, титан, высокотемпературное окисление, поглощение водорода.

Объектом исследования является циркониевый сплав Zr-1Nb легированный титаном методом высокодозовой имплантации низкоэнергетичных ионов.

Цель работы – установление закономерностей влияния высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr-1Nb на водородостойкость и коррозионное поведение сплава при эксплуатационных и сверхэксплуатационных температурах водо-водяных энергетических реакторов.

Магистерская работа направлена на исследование возможности повышения водородостойкости и коррозионной стойкости сплава Zr-1Nb путем формирования модифицированного поверхностного слоя методом высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации (ВНИИ) титана. В ходе выполнения работы были получены образцы циркониевого сплава с модифицированным титансодержащим слоем, сформированным методом ВНИИ при плотностях ионного тока ~ 100 мА/см². По итогам выполнения работы были получены следующие результаты:

1) Установлено, что при ВНИИ формируется поверхностный модифицированный Ti-Zr слой с градиентным распределением титана по глубине, которая составила примерно 10 мкм при дозе $5,6 \times 10^{20}$ ион/см². Сформированный слой имеет пластинчатую микроструктуру, состоящую из $\alpha' + \alpha(\text{TiZr})$ фаз. Впервые, было обнаружено образование мартенситных α' пластин после ВНИИ титана, вероятно, обусловленное быстрым охлаждением из $\beta(\text{Ti,Zr})$ фазы. Механические свойства поверхности сплава повышаются.

2) Показано, что формирование TiZr слоя приводит к снижению поглощения водорода сплавом циркония в 6,3 и 4,7 раз при температурах 400 и 500 °С, соответственно. Наводороживание приводит к измельчению пластинчатой структуры модифицированного слоя.

3) Модифицированный TiZr слой обеспечивает повышение коррозионной стойкости циркониевого сплава при окислении в потоке водяного пара при температуре 1100 °С: коррозионный привес снижается до 10,1 мг/см². Установлено, что при окислении в имплантированном слое происходит образование орторомбической фазы оксида TiZrO₄. Также показано, что при окислении на воздухе при температуре 600 °С коррозионная стойкость сплава с модифицированным слоем снижается, что указывает на снижение его жаростойкости.

Область применения: результаты работы могут быть использованы как для создания функциональных защитных слоев на поверхности циркониевых сплавов, так и для контроля микроструктуры поверхностно-модифицированного слоя для различных применений в промышленности или медицине.

Оглавление

Введение.....	14
Глава 1. Литературный обзор.....	17
1.1. Коррозия циркониевых сплавов на воздухе и в водяном паре	17
1.1.1. Окисление циркония	18
1.1.2. Механизмы коррозии. Равномерная коррозия.....	19
1.1.3. Нодулярная коррозия	21
1.1.4. Теневая коррозия	23
1.2. Модифицирование поверхности и покрытия для защиты циркониевых сплавов от высокотемпературной коррозии.....	29
Глава 2. Материалы и методы исследования	38
2.1. Объект исследования.....	38
2.2. Экспериментальная установка и система формирования высокоинтенсивных пучков ионов с использованием плазмы вакуумно-дугового разряда.....	40
2.3. Насыщение водородом из газовой фазы	42
2.4. Высокотемпературное окисление	43
2.5. Рентгеноструктурный анализ	44
2.6. Сканирующая электронная микроскопия	45
2.7. Анализ механических и трибологических свойств.....	46
2.8. Оптическая спектрометрия высокочастотного тлеющего разряда	47
Глава 3. Полученные результаты и их обсуждение.....	49
3.1. Структура и состав сплава Zr-1Nb, подвергнутого ВНИИ титана	49
3.2. Кинетика наводороживания сплава Zr-1Nb имплантированного титаном	51
3.3. Структура и распределение элементов в наводороженных образцах.....	52
3.4. Коррозионный привес	55
3.5. Фазовый состав окисленных образцов	57
3.6. Микроструктура и распределение элементов в окисленных образцах.....	58
3.7. Механические свойства модифицированного сплава после окисления....	60

Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
62	
Введение.....	62
4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	
62	
4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования.....	62
4.1.2. Анализ конкурентных технических решений.....	64
4.2. SWOT-анализ	65
4.3. Планирование научно-исследовательских работ	66
4.3.1. Структура работ в рамках научного исследования.....	66
4.3.2. Определение трудоемкости выполнения работ.....	67
4.4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	70
4.4.1. Расчет материальных затрат НТИ.....	71
4.4.2. Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	72
4.5. Основная заработная плата исполнителей темы	72
4.5.1. Дополнительная заработная плата исполнителей темы	74
4.6. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	75
4.7. Накладные расходы	76
4.8. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.....	76
4.9. Определение ресурсной (ресурсосберегающей) эффективности исследования.....	77
Вывод по разделу «финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение».....	78
Глава 5. Социальная ответственность.....	79
Введение.....	79
5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	79
5.1.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	79

5.1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	81
5.2. Производственная безопасность	82
5.3. Анализ опасных и вредных производственных факторов	83
5.3.1. Производственный шум	83
5.3.2. Промышленная санитария	84
5.3.3. Микроклимат	84
5.3.4. Расчет искусственной освещенности	86
5.3.5. Электробезопасность	89
5.3.6. Пожаровзрывобезопасность	92
5.4. Экологическая безопасность	94
5.5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	95
Выводы по разделу «Социальная ответственность»	96
Заключение	97
Список литературы	99
Приложение А	113

Введение

Сплавы на основе циркония используются во всем мире в качестве основного конструкционного материала атомных энергетических реакторов. Это объясняется низким сечением захвата тепловых нейтронов, высокой температурой плавления, высокой коррозионной стойкостью в воде при температуре 280 – 350 °С. Однако опыт эксплуатации ядерных энергетических реакторов показал, что циркониевые сплавы подвержены коррозии и водородному охрупчиванию [1, 2]. Водород выделяется в результате радиолиза воды и реакции коррозии между цирконием и водой при эксплуатации реакторов. При достижении локальной или общей критической концентрации водорода в сплаве происходит охрупчивание оболочек тепловыделяющих элементов, вызванное выпадением гидридов [3, 4]. Ввиду этого, разрабатываются и исследуются новые сплавы на основе циркония для повышения их функциональных свойств [5-9]. Хотя оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) из циркониевых сплавов достаточно устойчивы к коррозии и окислению при нормальных условиях эксплуатации, они не могут обеспечить защиту легководных реакторов в условиях аварии с потерей теплоносителя. Ускоренная реакция коррозии в водяном паре при температуре 1100 – 1200 °С приводит к образованию взрывоопасного водорода и ухудшению механических свойств оболочек ТВЭЛов. Так, авария на атомной энергетической станции (АЭС) Фукусима, произошедшая в 2011 году, дала толчок международным исследованиям по разработке защитных покрытий для оболочечных труб водоохлаждаемых ядерных реакторов [10]. Интенсивно ведутся исследования по разработке различных способов защиты циркониевых сплавов, таких как, добавление стабилизирующих добавок [11, 12], осаждение покрытий Cr, SiC, CrN, TiN/TiAlN и других [13-18], микродуговое оксидирование [19], модифицирование поверхности с помощью пучка электронов [20], а также ионная имплантация [21]. Однако, несмотря на множество методов по защите

сплавов от коррозии и водородного охрупчивания, данная проблема остаётся актуальной.

Большой проблемой с точки зрения разработки покрытий является создание адгезионно-прочных покрытий, которые бы сохраняли свои защитные свойства в условиях эксплуатации. Ввиду этого, альтернативным методом может являться модифицирование поверхности таких сплавов пучками заряженных частиц. Так, в работе [22] было показано снижение наводороживания сплава Э110 при формировании модифицированного титансодержащего слоя методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации. Также было установлено, что коррозионная стойкость сплава повышается при имплантации ионов титана и зависит от толщины модифицированного слоя [23, 24]. Однако традиционные методы ионной имплантации ограничены проективным пробегом ионов в материале, который обычно не превышает микрометра. Следовательно, защитные свойства таких слоев быстро ухудшаются. В свою очередь, реализация высокодозовой ионной имплантации позволяет формировать глубоко легированные слои (несколько микрон) с высокой концентрацией легирующей примеси. В предыдущих исследованиях было показано, что метод высокодозовой имплантации низкоэнергетичных ионов титана может быть использован для формирования глубоко легированного поверхностного слоя, обеспечивающего повышенные механические и трибологические свойства сплавов циркония [25]. Однако на сегодняшний день стойкость таких защитных слоев к проникновению водорода и коррозии остается не изученной.

Цель данной магистерской работы: установление закономерностей влияния высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr-1Nb на водородостойкость и коррозионное поведение сплава при эксплуатационных и сверхэксплуатационных температурах водородных энергетических реакторов.

Поставленная цель предполагает последовательное решение **следующих задач:**

- 1) Подготовка экспериментальных образцов циркониевого сплава, содержащих легированные титаном поверхностные слои, сформированные методом высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации.
- 2) Установление закономерностей изменения микроструктуры и фазового состава циркониевого сплава после ВНИИ титана.
- 3) Установление закономерностей изменения кинетических процессов наводороживания поверхностно-легированного циркониевого сплава в процессе газофазного гидрирования при эксплуатационных температурах ядерных реакторов.
- 4) Анализ стойкости поверхностно-легированного сплава при высокотемпературном окислении на воздухе и в потоке водяного пара.
- 5) Анализ изменения механических свойств поверхности циркониевого сплава после глубокой имплантации титана и коррозионных испытаний.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Коррозия циркониевых сплавов на воздухе и в водяном паре

Оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и другие конструкционные материалы активной зоны ядерных реакторов с водяным охлаждением изготовлены из циркониевых (Zr) сплавов [26, 27]. Циркониевые сплавы имеют ограниченное количество легирующих элементов, добавленных для повышения их механических свойств и устойчивости к коррозии. Цирконий является предпочтительным материалом для оболочек ТВЭЛов из-за очень низкого сечения поглощения тепловых нейтронов [28]. Сплавы Zr могут быть использованы в ядерной энергетике, поскольку их равномерная скорость коррозии в воде и паре при температурах порядка 300 – 400 °С была приемлемой. Это удовлетворяло требованиям, потому как срок службы компонентов из сплава Zr внутри реактора ограничен. Каждая тепловыделяющая сборка (ТВС) была рассчитана на несколько циклов, общим сроком до 3 – 5 лет эксплуатации. Однако в последние годы используются более высокие уровни выгорания, и каждый компонент может иметь срок службы порядка 6 лет. Это требование продления срока службы увеличило важность контроля процессов коррозии сплавов Zr.

Перечень коммерческих сплавов для атомных электростанций приведен в таблице 1.1 [29, 30]. Эти сплавы имеют более 98 масс.% Zr, то есть менее 2% легирующих элементов. В зарубежных водо-водяных энергетических реакторах (ВВЭР, PWR) и канадских реакторах CANDU в качестве материала оболочки ТВЭЛа используется главным образом Zircaloy-4, а в кипящих водяных реакторах (BWR) используется в основном оболочки из Zircaloy-2. Основное различие между Zircaloy-4 и Zircaloy-2 заключается в небольшом количестве никеля (0,055%), которое содержит Zircaloy-2 (Таблица 1.1). Сплав Э110 (E110) используется для оболочек ТВЭЛов в Восточной Европе для реакторов типа ВВЭР. Сплав Э125 (Zr2.5Nb) используется в реакторах CANDU для напорных

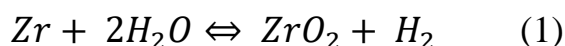
труб, а улучшенные циркониевые сплавы Zirlo и M5 являются более поздними продуктами Westinghouse и Framatome соответственно [29].

Таблица 1.1. Конструкционные циркониевые сплавы, применяемые в ядерной энергетике

Сплав	UNS	Примерный состав - мас.%
Zircaloy-2	R60802	98,13Zr-1,45Sn 0,135Fe0,12O-0,10Cr 0,055Ni-0,01Hf
Zircaloy-4	R60804	98,11Zr-1,45Sn-0,21Fe-0,12O0,1Cr-0,01Hf
E110		0,9-1,1 Nb, 0,05 O, 0,015 Fe, 0,02 C, Zr
Zr2.5Nb		97,78Zr-1Sn-2,5Nb-0,1Fe-0,12O
Zirlo		97,78Zr-1Sn-1Nb-0,1Fe-0,12O
M5		98,82Zr-1Nb-0,11O-0,038Fe

1.1.1. Окисление циркония

Цирконий принадлежит к семейству реактивных элементов и поэтому он легко реагирует с кислородом и водой, образуя оксид ZrO_2 на поверхности. Реакция Zr с водой (как в случае применения в ядерном реакторе) также приводит к образованию водорода (уравнение 1)



Окисление Zr с образованием ZrO_2 сильно зависит от условий окисления [31]. В идеальных условиях Zr образует блестящий черный оксид, в котором вся поверхность компонента будет покрыта равномерным слоем оксида, как правило, менее 5 мкм. Это фактически желаемый эффект для материала оболочек ТВЭЛов, и такой процесс образования оксида называется «равномерной коррозией». Две другие категории окисления включают «нодулярную» коррозию и так называемую «теневую» коррозию (shadow corrosion), которые имеют общий эффект общей коррозии плюс определенные области повышенного окисления, которые могут быть в 20 раз выше, чем равномерная коррозия [31]. Имеются данные о том, что на процессы как нодулярной, так и теневой коррозии, вызванные усиленным окислением, влияет большинство типов излучения. Например, гамма-излучение или ультрафиолетовое излучение с достаточной энергией для преодоления энергии запрещенной зоны 4-5 эВ

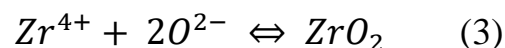
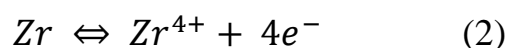
может ухудшить электронное сопротивление оксидной пленки, тем самым способствуя некоторой форме локального роста [31]. Эти зоны с повышенным окислением могут впоследствии отколоться, значительно уменьшив толщину стенки изделия. Неравномерная коррозия на компонентах Zr (такая как нодулярная коррозия) сильно зависит от размера, распределения и состава частиц вторичной фазы в сплаве. Частицы вторичной фазы образуются в результате осаждения легирующих элементов, таких как Nb, Cr, Ni и Fe (таблица 1.1). Например, в Zircaloy-2 можно найти гексагональные $Zr(FeCr)_2$ и телесноцентрированные тетрагональные частицы вторичной фазы $Zr_2(FeNi)$. В отечественном сплаве Э110 наблюдаются выделения частиц β -фазы Nb.

1.1.2. Механизмы коррозии. Равномерная коррозия

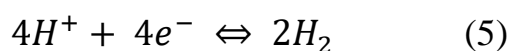
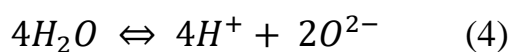
Равномерная коррозия является контролируемой и предпочтительной для компонентов из сплава Zr для эксплуатации в ядерных реакторах. Лабораторные исследования показали, что оксид на сплавах Zr растет на границе раздела между металлом и оксидом за счет диффузии ионов кислорода из внешнего слоя оксида к границе раздела оксид/металл [29, 32]. Параллельно электроны, выделяемые металлом, должны диффундировать наружу к внешней поверхности оксида (рис. 1.1). Миграция электронов во внешний слой оксида является ограничивающим фактором для роста оксидного слоя.

На границе раздела A/B (рис. 1.1) Zr окисляется с выделением электронов (уравнение 2), которые мигрируют через оксид, а на границе раздела B/C они захватываются протонами в воде (уравнение 5), выделяя атомы или газообразный водород. В то же время анион кислорода, образованный в результате диссоциации воды (уравнение 4), мигрирует в противоположном направлении, чтобы «реагировать» с катионом Zr с образованием оксида (уравнение 3).

На границе раздела металл / оксид (A / B на рис. 1)



На границе раздела оксид / вода (В / С на рис. 1)



Таким образом, оксид растет на поверхности металла на границе между оксидом и металлом. Поскольку оксид имеет больший объем, чем металл, сжимающие напряжения появляются в оксидном слое, а растягивающие напряжения в нижележащем металлическом слое [32]. Как только оксид вырастает до толщины порядка 100 мкм, можно ожидать расслоение оксида [26]. Этап регулирования скорости роста оксида - это миграция электронов, которая медленнее, чем миграция анионов кислорода [33]. Оксид Zr может присутствовать в трех кристаллографических формах (моноклинной, кубической и/или тетрагональной) в зависимости от условий, в которых образуются оксиды [27].

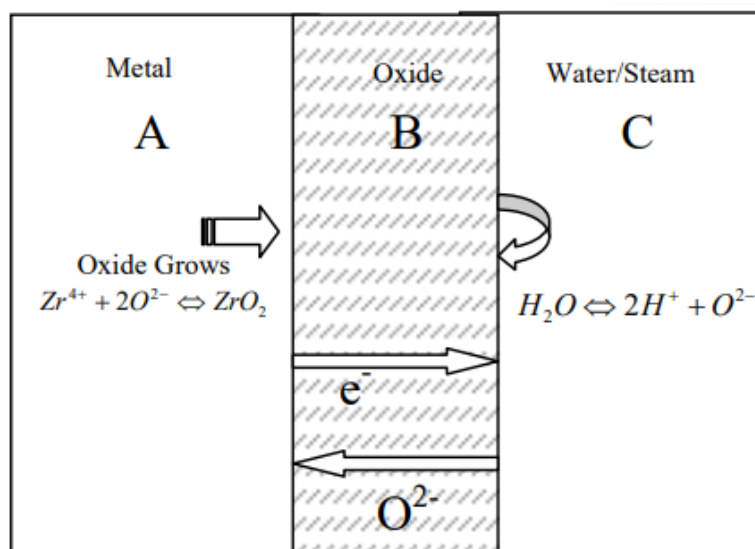


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение окисления Zr в высокотемпературной воде [33]

На рисунке 1.2 показано поперечное сечение оксидной пленки, сформированной на поверхности сплава Zircaloy-4 после выдержки в автоклаве в водяном паре при температуре 400 °С в течение 14 часов. Оксид имеет

однородную толщину не более 1 мкм. Несколько трещин можно увидеть параллельно границе раздела оксид/металл, которая, вероятно, возникла в результате релаксации напряжений во время охлаждения.

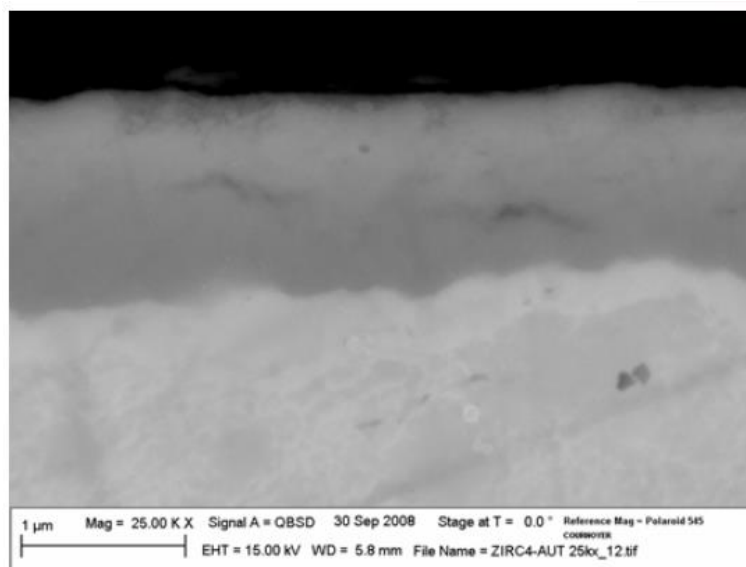


Рисунок 1.2 – Поперечное сечение оксида, образовавшегося на поверхности Zircaloy-4 после 14-часового окисления в паре при 400 °С [33]

Анализ просвечивающей электронной микроскопии указывает на то, что оксидные слои (в частности на рисунке 1.2) имеют как тетрагональную, так и моноклинную кристаллографические структуры.

1.1.3. Нодулярная коррозия

Во время роста оксида в сплавах Zr может возникать некоторая локальная нестабильность, приводящая к образованию пятен, где оксид толще, чем в окружающих областях. Это явление обычно называют «нодулярной» коррозией [27, 32]. Неравномерный рост оксидов в локальных областях поверхности сплава с образованием нодулярной коррозии часто связан с распределением, составом и размером частиц вторичной фазы, и локальной электронной проводимостью оксидной пленки [34, 35, 36]. По этой причине авторы работы [34] предполагают,

что нодулярная коррозия возникает из-за гальванической пары, образованной между частицами вторичных фаз и матрицей Zr, и этому способствует повышенной проводимости пленки оксида Zr при облучении [34]. Вторичные фазы, служат катодом для реакции восстановления и, следовательно, способствует окислению окружающей матрицы Zr. Таким образом, большие широко расположенные более крупные частицы вторичной фазы или кластеры частиц вторичной фазы могут способствовать нодулярной коррозии, в то время как небольшие (диаметром <100 нм) и случайно распределенные частицы вторичной фазы могут способствовать равномерному окислению сплава. Мелкая частица не может генерировать достаточный гальванический ток, чтобы активно инициировать нодулярную коррозию путем окисления окружающей матрицы Zr [34]. Также утверждается, что более проводящий химический состав воды может влиять на нодулярную коррозию, облегчая обмен током между анодной и катодной областями на поверхности компонента [34].

При облучении в реакторных условиях более мелкие частицы вторичной фазы растворяются, а более крупные уменьшают свой размер, перераспределяя легирующие элементы в окружающей матрице Zr [34]. Этот процесс постепенного растворения частиц вторичной фазы изменяет электронные свойства пленки оксида Zr и, следовательно, коррозионную стойкость сплава. Например, после выдержки в автоклаве при температуре 400 °C в течение 200 дней предварительно облученный сплав имеет скорость коррозии, в два раза превышающую скорость коррозии необлученного сплава [34].

В отличие от теневой коррозии, нодулярная коррозия может быть воспроизведена в лаборатории в необлученных условиях, если температура достаточно высока (например, 400 °C), чтобы учесть важные гальванические токи между частицами вторичной фазы и матрицей [34]. На рисунке 1.3 показано растровое электронное изображение нодулярной коррозии после автоклавирования образца трубки из сплава Zircaloy-2 в течение 72 часов в паре при температуре 400 °C.

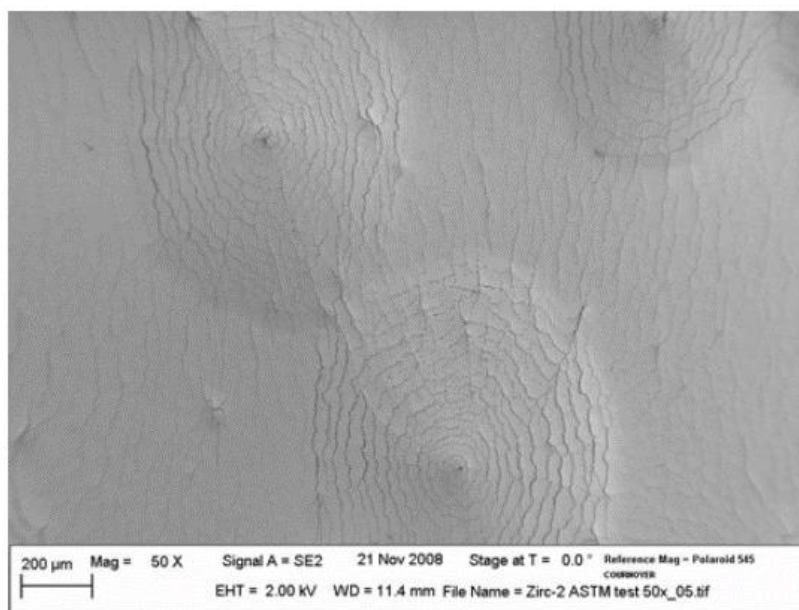


Рисунок 1.3 – Нодулярная коррозия, образовавшаяся на поверхности образца Zircaloy-2 после окисления в автоклаве при 400 °С в течении 72 часов [33]

1.1.4. Теневая коррозия

На действующих атомных электростанциях ускоренный рост оксидов Zr также может происходить на участках сплавов Zr, которые «обращены» к другим металлам, таким как сплавы на основе никеля и нержавеющей стали. Этот аномальный рост в оксиде сплава Zr является так называемой «теновой» коррозией (shadow corrosion), поскольку улучшенная форма коррозии напоминает отпечаток на другом металлическом компоненте [27, 37, 38]. Традиционно для объяснения этого явления использовались две гипотезы; (1) гальваническая коррозия и (2) локальный радиолиз; однако существуют свидетельства того, что эти две гипотезы не могут объяснить все случаи возникновения теновой коррозии [38]. Автор работы [38] утверждает, что наиболее вероятной причиной теновой коррозии является теория гальванической коррозии. Они также утверждают, что причина, по которой теновая коррозия не воспроизводится при испытаниях в автоклаве, связана с эффектом

фотопроводимости, вызванным излучением, создаваемым реактором, на компоненте из сплава Zr [38]. На рисунке 1.4 показана тневая коррозия.

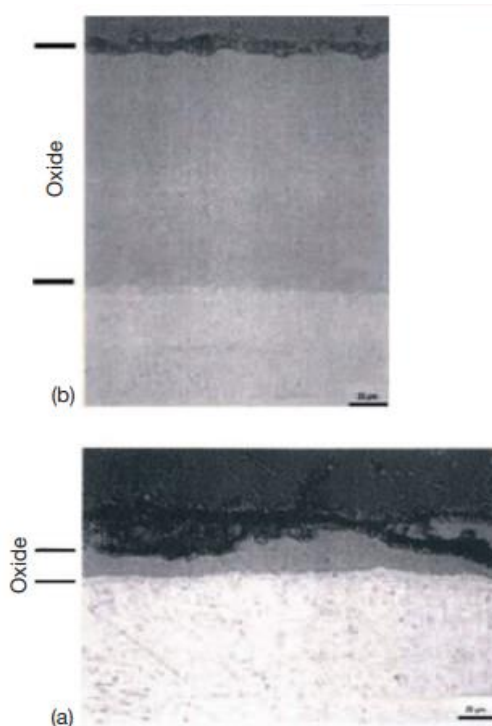


Рисунок 1.4 – Оксиды циркония вблизи (b) и вдали от (a) пучка регулирующих лезвий из нержавеющей стали, демонстрируя эффект тневой коррозии [39]

В работе [40] подтверждают, что тневая коррозия происходит только под воздействием радиации в реакторе и никогда не воспроизводилась в автоклавных лабораториях. Были три механизма, посредством которых излучение способствует процессу тневой коррозии, (1) увеличение проводимости оксидной пленки на сплаве Zr, (2) увеличение проводимости воды путем ее ионизации и (3) ускорение реакции восстановления молекулярного кислорода с образованием гидроксильных анионов [40].

Таким образом, тневая коррозия наблюдается на реакторах BWR, но не на реакторе PWR или на реакторах с высоким содержанием водорода. Это важное наблюдение, которое предполагает, что тневая коррозия может быть вызвана разделением в потенциале коррозии двух типов материалов, вовлеченных в процесс тневой коррозии в среде реактора. То есть, когда в системе присутствует водород, это заставляет оба материала иметь низкий (и,

вероятно, аналогичный) потенциал коррозии, и, следовательно, между этими материалами отсутствует разрыв потенциала [40].

В предыдущих работах было показано, что азот, присутствующий в воздухе, действует как катализатор реакции окисления, что приводит к более быстрой кинетике окисления и образованию более пористого оксида по сравнению с окислением в чистом кислороде или паре [41-47]. Как только оксид достигает критической толщины, он растрескивается, создавая прямой путь проникновения кислорода к поверхности металла, что приводит к переходу от параболической к более быстрой кинетике окисления [48]. Этот переход называется «отрыв». Образующийся оксид является пористым и растрескавшимся, что ухудшает механическую стабильность оболочки.

Достаточно хорошо известно, что режим предварительного отрыва во время окисления Zircaloy является диффузионно-ограниченным процессом (контролируемым диффузией анионов кислорода), в ходе которого образуется плотный оксидный слой [49, 50]. Постразрывный режим контролируется зарождением и ростом зерен на границе раздела металл/оксид. В отрывном режиме во время коррозии на воздухе считается, что имеют место три реакции:

1. в плотном слое ZrO_2 начинают образовываться трещины, а на границе раздела оксидов металлов образуются ZrN и ZrO_2 ;
2. ZrN окисляется и объем изменение приводит к образованию трещин в ZrO_2 ;
3. азот может попасть в ловушку между ZrO_2 и α -Zr (O) и образовать ZrN , который затем окисляется, что приводит к дальнейшему растрескиванию и окислению [49-52].

В работе [53] было изучено, что окислительное поведение чистого циркония и его сплавов (Zircaloy-3, Zircaloy-4, Zr-1Nb, Zr-2.5Nb) в атмосфере $Ar + 20\%O_2$ и $N_2 + 20\%O_2$ при температурах в диапазоне 400 – 800 °C. На рисунке 1.5 показаны результаты 20-часового изотермического (400 – 800 °C) окисления. Было показано, что все сплавы циркония разрушаются при окислении при температуре выше 700 °C, тогда как чистый Zr подвергается минимальному

окислению до 800 °С. Zr-2,5Nb окисляется наиболее легко из всех материалов при 600 и 700 °С до 20 часов. Однако при температуре 800 °С, как видно на вставке к рис. 1.5, Zry-4 практически мгновенно разрушается при окислении на воздухе, что приводит к быстрому окислению. Разница в степени окисления в воздухе и кислородсодержащих газах минимальна от 400 до 700 °С, но резко возрастает при 800 °С для всех сплавов с наибольшими отклонениями, связанными со сплавами циркония на основе олова и железа, что согласуется с изотермическое поведение. Кроме того, сплавы Zr1Nb и Zr-2,5Nb оба начинают сильно скалываться при окислении на воздухе при температуре 800 °С. Ускоренное коррозионное воздействие азотсодержащего воздуха наиболее заметно после разрушения для всех материалов.

Макроснимки образцов после 20-часового изотермического окисления при температуре 600, 700 и 800 °С показаны на рисунке 1.6.

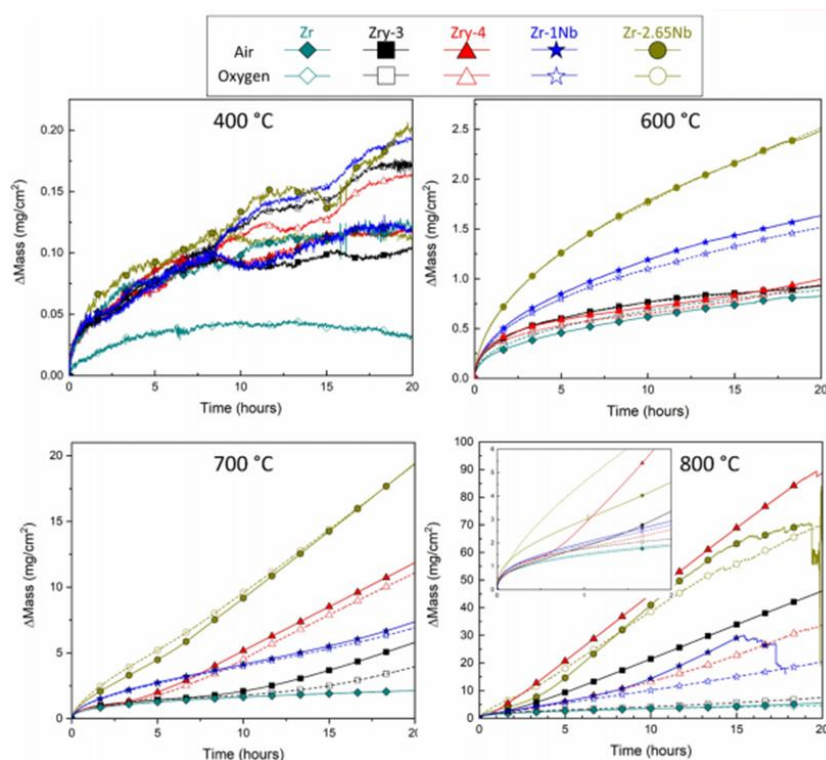


Рисунок 1.5 – Нормализованный прирост массы в зависимости от времени изотермического окисления, сплавы Zr, Zry-3, Zry-4, Zr-1Nb и Zr-2,5Nb в воздухе и кислороде при температуре 400 – 800 °С. Вставка на графике 800 °С - это первые два часа изотермического окисления, показывающие начало отрыва в Zry-3, Zry-4 и Zr-2,5Nb [53]

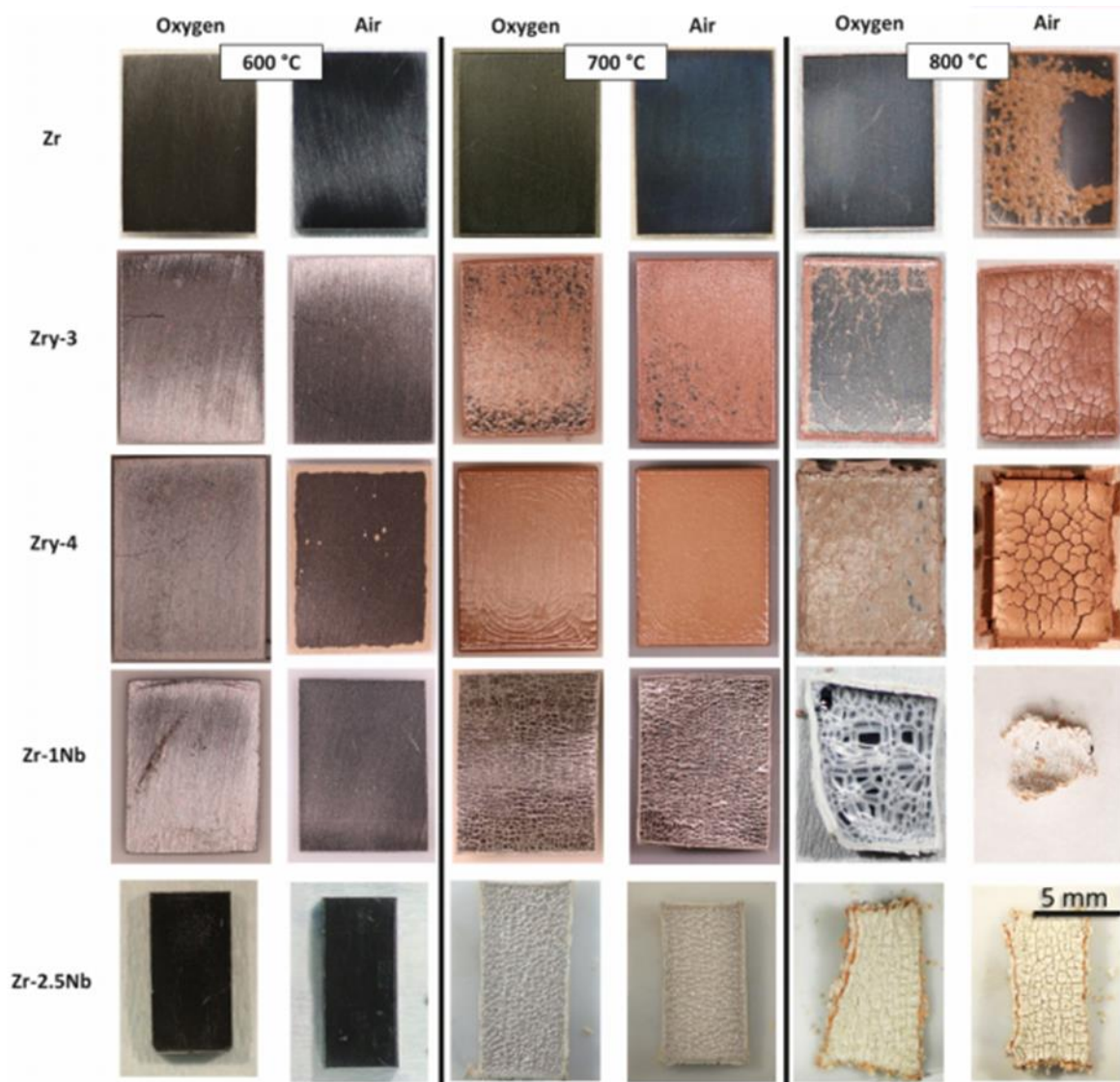


Рисунок 1.6 – Макроснимки поверхности каждого сплава, демонстрирующие разрушение материала после 20-часового изотермического окисления при температуре 600, 700 и 800 °C на воздухе и в кислороде [53]

Поперечные изображения *Zry-4* после изотермического окисления при температуре 600 и 800 °C на воздухе и в кислороде представлены на рисунке 1.7.

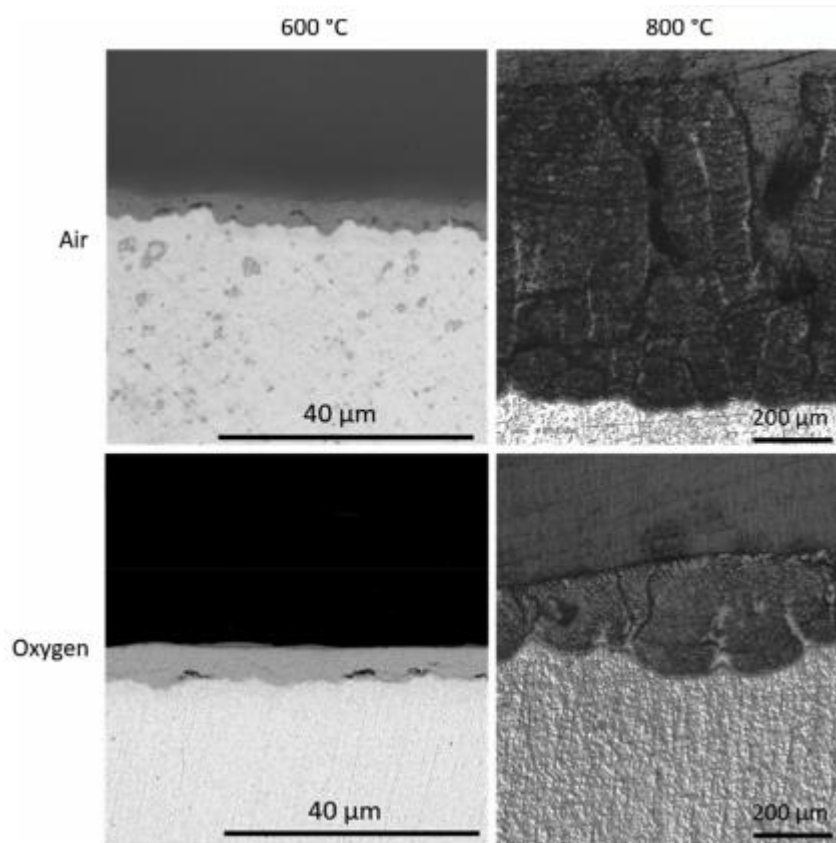


Рисунок 1.7 – Поперечные сечения образца Zry-4 после окисления на воздухе и в кислороде при температуре 600 и 800 °С [53]

Из этих изображений видно, что перед разрушением образцов (<700 °С для большинства сплавов) присутствует темный и когезивный оксид. После откола присутствует более толстый и не защитный оксид. В сплавах Zry-3 и Zry-4 оксид после откола имеет оранжевый цвет, в то время как оксид после откола, образовавшийся на сплавах Nb, в основном белый (хотя в углах и краях после окисления при температуре 800 °С наблюдается небольшой оранжевый оттенок). Сплавы на основе Sn-Fe сначала образуют оксид после разрушения на углах и краях, а также изолированные зерна на поверхности образцов. Сплавы Nb образуют сеть горизонтальных трещин на поверхности, внутри которых образуется белый отколовшийся оксид. Влияние азота на окислительные свойства циркониевых сплавов наиболее отчетливо видно после окисления при температуре 800 °С: окисление на воздухе приводит к образованию трещин в оксиде, в то время как оксид, образующийся в кислороде, остается сравнительно

когезивным. После окисления при температуре выше 600 °С Zr-1Nb механически деформируется; что, вероятно, объясняется тем, что эти образцы тоньше, чем другие сплавы. Во время окисления при температуре 800 °С в кислороде Zr-1Nb сильно механически деформируется, и на воздухе большая часть образца окисляется и отслаивается.

По мнению авторов, [54, 55] ускоренное окисление циркониевых оболочек на воздухе по сравнению с окислением в паре при высоких температурах (1000... 1200 °С) связано с отрицательной ролью азота при формировании оксидного слоя. Присутствие азота вызывает появление в оксиде включений нитридов, причем соотношение молярных объемов ZrN и ZrO₂ составляет 46%. Такое большое объемное расхождение между оксидом и нитридом также как фазовые превращения в оксиде циркония вызывает высокие локальные внутренние напряжения, которые приводят к образованию трещин и пустот. Это приводит к потере защитных свойств оксида и быстрому окислению в глубину металла.

1.2. Модифицирование поверхности и покрытия для защиты циркониевых сплавов от высокотемпературной коррозии

Сплав циркония с 1% ниобия является основным материалом для оболочечных труб ТВЭЛов для всех реакторов ВВЭР. Основным недостатком циркония является его активное окисление водяным паром с выделением водорода при высоких температурах ($Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$, - 616 кДж / моль при 298 К). В аварийной ситуации повышение температуры может привести к образованию взрывоопасной водородно-кислородной смеси. Вероятность контакта циркониевых элементов с воздухом увеличивается; окисление циркония в воздухе происходит интенсивнее, чем в потоке пара ($Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$, -1100 кДж / моль при 298 К); Кроме того, присутствие азота ускоряет потерю защитных свойств оксидной пленки на цирконии [54, 55]. Данные литературного

обзора по разрабатываемым покрытиям для защиты циркониевых сплавов приведены в таблице 1.2.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования окисления циркониевых сплавов в потоке высокотемпературного пара и на воздухе. Предложены различные способы защиты циркония от коррозии при высоких температурах: изменение структуры и состава сплава путем ионной имплантации различных элементов [56,57], образование термостойких металлических слоев [58, 59], нанесение защитных покрытий, стойких к окислению [60, 61]. Для защиты оболочек ТВЭЛов в случае аварии типа ЛОСА авторы [58] предлагают использовать сплавы FeCrAl в качестве внешнего слоя. Эти сплавы более устойчивы к окислению, чем цирконий, причем толщина внешнего слоя должна быть ≥ 200 мкм. Авторы [59] предлагают наносить на поверхность циркония сплавы Al-21Ti-10Cr и Al-21Ti-23Cr, которые очень медленно окисляются при температуре 1200 °С из-за образования защитной пленки из Al₂O₃, но не указывают толщину слоя, способного предотвратить окисление циркония. Покрытия Al₂O₃ являются химически стабильными и обладают низкой скоростью роста при высоких температурах [62]. Однако, сформированный слой Al₂O₃ на поверхности циркониевых сплавов склонен к растрескиванию в процессе загрузки ядерного топлива из-за его хрупкости. В то же время было показано, что покрытия, образующие оксид алюминия на поверхности, нежелательны из-за его растворения в воде. В работе [60] показано, что слой хрома толщиной 4... 5 мкм и выше существенно снижает скорость окисления чистого циркония в воде при температуре 350 °С. Даже небольшие добавки хрома в цирконий приводят к повышению его термостойкости [63]. Стойкость к окислению сплавов Zr-Cr возрастает за счет образования на поверхности сложных оксидов, которые менее проницаемы для кислорода, чем оксид циркония.

Покрытия оксида титана TiO₂ и оксида циркония ZrO₂ вызывают большой интерес исследователей, благодаря наличию таких свойств, как коррозионная стойкость, низкий коэффициент диффузии водорода, термическая стойкость.

Однако, несмотря на ряд преимуществ, данные покрытия обладают низкой адгезией и стойкостью к высокотемпературному окислению. Более того, при фазовых переходах происходит локальное увеличение объема, что приводит к образованию микротрещин.

В ряде работ [64, 65] для защиты конструкционных материалов предлагаются нитридные покрытия ZrN, CrN и TiN и их комбинации. Как известно, данные покрытия, обладают высокими показателями износостойкости, твердости, термической стойкости, а также коррозионной стойкостью. Ранее в работах [66, 67], покрытия TiN, сформированные вакуумными ионно-плазменными способами, было продемонстрировано существенное снижение диффузии водорода сквозь мембраны из никеля и нержавеющей стали. Тонкие пленки нитрида титана, нанесенные на оболочки ТВЭЛов стали НТ-9 и МА957, существенно увеличивают механическую прочность сплавов, термостойкость, а также образуют диффузионный барьер для проникновения ядерного топлива вглубь оболочки ТВЭЛа [68]. Защитное покрытие нитрида титана образует на поверхности тонкий оксидный слой. Формирование оксидной пленки, образующейся на покрытиях TiN, дополнительно увеличивает коррозионную стойкость [69]. Несмотря на ряд преимуществ, для данных покрытий характерна проблема адгезионной стойкости и низкой коррозионной стойкости при температурах 1000 °С и выше.

Положительное влияние на коррозионную стойкость оказывает добавление иттрия в циркониевые сплавы. Так в работах [70, 71] приведено влияние добавление иттрия различных концентрации (0,1 – 0,2 масс.%) на сорбцию водорода сплавами Zr–1Nb и Zr– 2,5Nb. В процессе насыщения водородом при температуре 400 °С в течение 6 ч концентрация водорода уменьшилась более чем в два раза по сравнению с исходным Zr–1Nb при добавлении 0,2 масс.% иттрия. Наблюдалось так же снижение образований внутризеренных гидридов. При варьировании соотношения иттрия/ниобия и повышении рабочей температуры наблюдается улучшение коррозионной стойкости [72].

Последнее время широкое распространение получили методы модифицирования поверхности электронными и ионными пучками, лазерным облучением, ионной имплантацией [73, 74]. Повышение коррозионной стойкости и уменьшение водородопроницаемости данными методами связано с изменением микроструктуры приповерхностного слоя. К одному из таких методов относится высокодозовая имплантация низкоэнергетичных ионов. В процессе высокодозовой имплантации ионов на мишень (образец) подается высокий отрицательный импульс напряжения смещения, который ускоряет положительно заряженные ионы [75]. Имплантация приводит к изменению элементного состава, микроструктуры, переносу и перераспределению вакансий и примесей в имплантированном слое, также влияет на механические свойства модифицируемого материала [76]. Кроме того, в результате модификации образуются интерметаллидные соединения и твердые растворы высокой концентрации [77, 78]. Данный метод модификации исключает проблему адгезионной прочности, что является существенным критерием для тонкопленочных покрытий. Известно, что при имплантации титана в стали, никель, алюминий повышается твердость, улучшаются трибологические свойства, повышается коррозионная стойкость [79].

Таблица 1.2. Сводка различных типов и характеристик покрытий для сплавов на основе Zr

Тип	Материал покрытия	Метод осаждения	Толщина	Автоклавный тест	Испытание на окисление паром/воздухом	Комментарии (образцы без покрытия в качестве эталона)	Ссылки
Модификация поверхности	N, C, O	Ионная имплантация	~0,12 мкм	300, 500°C-25 МПа-168 ч	-		Sridharan и др., 2007 [80]
	Al	Ионная имплантация	~0,30 мкм	-	500°C-воздух-2 ч	Прирост массы образцов увеличился после имплантации до 30% по сравнению с необработанным образцом.	Peng и др., 2006 [81]
Неметаллические покрытия	Пиролитический углерод	Термическое растрескивание	-	-	-	Низкая скорость осаждения покрытия.	Abdelrazek и др., 1997 [82]
	PCD (Polycrystalline diamond)	CVD Химическое осаждение из газовой фазы	~0,30 мкм	-	950-1100°C-пар-30 мин	Высокая стойкость к окислению в паре.	Skarohlid и др., 2014; [83] Ashcheulov и др., 2015 [84]
	Si	(PS + LBS) Плазменное распыление + сканирование лазерным лучом	70-120 мкм	-	1200°C-пар-2000 с	Стойкость к окислению.	Kim и др., 2014 [85]
Металлические покрытия	ZrSi ₂	Распыление	~0,85 мкм	-	700°C-воздух-5 ч	Прирост массы уменьшился на 33%.	Hwasung и др., 2016 [86]
	Sn	Испарение	0,02-0,23 мкм	349°C-17,6 МПа-63 дня	500°C-воздух, 403°C-пар, 80 дней	Повышенная стойкость как в автоклаве, так и при окислении на	Hauffe, 1976 [87]

						воздухе с толщиной покрытия до 0,1 мкм.	
	Y	Распыление + бомбардировка тяжелыми ионами	~0,1 мкм	400°C-25 МПа-168 ч	-	Повышенная коррозионная стойкость.	Sridharan и др.,2007[88]
	Cr	PVD Вакуумное напыление	5-30 мкм	360°C, 415°C-10 МПа-200 дней	До 1300°C-пар	Отличная коррозионная стойкость и снижение поглощения водорода в нормальных условиях.	Brachet и др.,2015;[89] Idarraga-Trujillo и др.,2013[90]
		Катодно-дуговое осаждение	~4 мкм	360°C-18 МПа-1000 ч	1100°C-пар-4 ч	Высокая коррозионная стойкость при окислении в паре до температуры 1200°C.	Ivanova и др., 2013 [91]
		PS + LBS	80 мкм	-	1200°C-пар-2000 с		Kim и др., 2013 [92]
		Ионно-дуговое испарение	~10 мкм	-	1200°C-пар-2000 с	Снижение прочности и пластичности до полного исчезновения металлического слоя Cr.	Park и др., 2015 [93]
		3D лазерное покрытие/холодное распыление	80-200 мкм	360°C-18,9 МПа-15 дней	1200°C-пар-3000 с		Kim и др., 2016; [94] Park и др., 2016 [95]
	Al-Zr	Магнетронное распыление + термический отжиг	~1 мкм	-	800-1000°C-пар-2 ч	Стойкость к окислению при температуре 800°C, отсутствие защитного слоя при температуре 1000°C.	Carr и др., 2016 [96]
	Ni-Zr	Гальваническое осаждение + термообработка	2,5-10 мкм	-	290-370°C-пар-64 дня	Покрытие рстрескалось после отжига, низкая температура окисления.	Luscher и др., 2013 [97]

	Сплав FeCrAl и сталь 310	Горячее изостатическое прессование Zr порошка в контейнере	~2 мм	-	До 1300°C-пар	Образование хрупкого интерметаллида; повышенная стойкость к окислению.	Terrani и др., 2013 [98]
	Сплав FeCrAl	PVD Вакуумное напыление	0,3-1,1 мкм	288°C-9,5 МПа-20 дней	700–1100°C-пар-10 ч	Привес массы в два раза; низкая стойкость к окислению в паре при высоком содержании Al.	Zhong и др., 2016 [99]
Оксидные покрытия	Al ₂ O ₃	Магнетронное распыление или электронно-лучевое испарение + окисление	~1 мкм	350°C-20 МПа-24 ч	-	Нестабильный и растворимый оксид, трансформирующийся в AlOOH в нормальных условиях.	Baney & Tulenko, 2003 [100]
	ZrO ₂	Плазменное электролитическое окисление	30 мкм	500°C-25 МПа-500 ч	-	Высокая коррозионная стойкость в автоклаве.	Hui и др., 2011 [101]
Карбидные покрытия	SiC	Химическое осаждение из паровой фазы (PE-CVD)	~1 мкм	350°C-20 МПа-24 ч	1200°C-пар	Нестабильный и растворимый во время теста в автоклаве.	Baney & Tulenko, 2003; [100] Al-Olayyan и др., 2005[102]
	Ti ₂ AlC	Холодное газодинамическое напыление или высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF)	40 мкм	-	1200°C-пар	Изменение состава во время HVOF; рыхлая структура с порами и примесями; низкая производительность и быстрое окисление.	Rantano и др., 2014 [103]
		Холодное газодинамическое напыление	~90 мкм	-	700, 1005°C-пар-60 мин	Высокая твердость и износостойкость, относительно плотная структура, значительно	Maier и др., 2015 [104]

						улучшенная стойкость к окислению.	
		Магнетронное распыление + термический отжиг (800°C)	~5 мкм	-	800-1200°C-пар-4 ч	Плотные и фазово-чистые покрытия, защитный слой оксида алюминия.	Tang и др., 2016 [105]
		Магнетронное распыление + отжиг поверхности лазером (900°C)	1-5 мкм	400°C-10,3 МПа-72 ч	-	Образование микротрещин после лазерной обработки; защитный эффект наблюдается во время испытания в автоклаве.	Yeom и др., 2016 [106]
	Cr ₂ AlC	Магнетронное распыление + термический отжиг	~1 мкм	360°C-18,6 МПа-10 дней	-	Частичное расслоение покрытия, наблюдается после испытания в автоклаве.	Roberts, 2016 [107]
Нитридные покрытия	TiN	PVD Вакуумное напыление	4 мкм	-	-	Высокая стойкость к трению и износу.	Sung и др., 2001 [108]
	TiN, TiAlN	Импульсное лазерное напыление (PLD)	~2 мкм	500°C-25 МПа-48 ч	-	Высокая коррозионная стойкость, лучшие характеристики покрытий TiN.	Khatkhatay и др., 2014 [109]
		Вакуумное катодно-дуговое испарение	4-12 мкм	360°C-18,7 МПа-3 дня	-	Отличная коррозионная стойкость покрытий TiN, плохие характеристики покрытий TiAlN из-за образования AlOOH.	Alat и др., 2015 [110]
	CrN, CrAlN, и TiAlN	PVD Вакуумное напыление	2-4,5 мкм	350°C-16,5 МПа-30 дней	1000-1100 °C пар-15 мин	Отличная коррозионная стойкость покрытий CrN, нестабильность покрытий CrAlN и TiAlN во время испытаний в автоклаве.	Nieuwenhov e и др., 2015 [111]

Композит/ многослойный	$\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{NiCr}$	Высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF)	250 мкм	400°C- 10,3 МПа-3 дней	700-1000°C- пар/воздух-60 мин	Слабая структура покрытий, прирост массы при испытании в автоклаве, низкая скорость окисления в паре.	Jin и др., 2016 [112]
	Mo/FeCrAl	Холодное газодинамическое напыление	15 + 200 мкм	-	1200°C-пар- 3000 с	Незначительная взаимная диффузия между покрытием и подложкой и окисление после испытания.	Park и др., 2016 [95]
	Al/аморфный оксид алюминия	Электронно- лучевое испарение + распыление	~1 мкм	343°C- 20,1 МПа- 200 дней	-	Нестабильное покрытие, растворение покрытий во время испытания в автоклаве.	Park, 2004 [113]
	Чередование TiN/Ti	Реактивное испарение	1-4 мкм	360°C- 22 МПа-200 дней	-	Значительно улучшены коррозионные и гидрирующие свойства сплава Zr.	Wiklund и др., 1996 [114]
	Чередование Cr/CrAl	Вакуумное катодно-дуговое испарение	~4 мкм	360°C-18 МПа- 1000 ч	1100°C-пар-4 ч	Примерно в 10 раз снизилась скорость коррозии.	Ivanova и др., 2013 [91]
	Чередование TiAlN/TiN	Вакуумное катодно-дуговое испарение	8-12 мкм	360°C- 18,7 МПа-90 дней	-	Высокая коррозионная стойкость для покрытий с большим количеством промежуточных слоев.	Alat и др., 2016 [115]

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1. Объект исследования

В качестве материала мишени использовались образцы прямоугольной формы размерами 20×20×2 мм из холоднокатаного листа циркониевого сплава Э110 (Zr-1Nb, состав: 0,9-1,1 Nb, 0,05 O, 0,015 Fe, 0,02 C, Zr). Образцы шлифовали и полировали для устранения поверхностных дефектов, трещин и сглаживания поверхности. Затем образцы промывались в ацетоне в ультразвуковой ванне в течение 15 мин. По результатам контактной профилометрии шероховатость поверхности образцов составляла в среднем $(0,070 \pm 0,005)$ мкм. Для снятия внутренних напряжений проводился вакуумный отжиг образцов при температуре 580 °С в течение 3 часов.

Для модификации поверхности использовался высокоинтенсивный пучок низкоэнергетических ионов Ti. Для генерации постоянного тока металлической плазмы использовалась система вакуумного дугового испарения. Высокая плотность тока ионов металлов обеспечивалась полусферической баллистической системой фокусировки. Система формирования, транспортировки и баллистической фокусировки ионного пучка описана в [116]. Параметры имплантации приведены в таблице 2.1. Согласно энергодисперсионной спектроскопии, титан имеет градиентное распределение по глубине до 10 мкм с максимальной концентрацией 55 ат.% на поверхности [117]. Доза имплантированных ионов была оценена по формуле:

$$D = 6,25 \times 10^{18} \times j \times t \times f \times \tau / Z \quad (2.1)$$

где j – плотность ионного тока;

t – время ионной имплантации;

f – частота повторения импульсов;

τ – длительность импульса;

Z – среднее зарядное состояние ионов титана.

Рассчитанное значение дозы составило $D = 5,6 \times 10^{20}$ ион/см².

Таблица 2.1. Параметры ионной имплантации

Плотность ионного тока	Длительность импульса	Коэффициент заполнения	Температура	Доза ионов
100 мА/см ²	5 мкс	0.5	973 К	5,6×10 ²⁰ ион/см ²

Насыщение водородом осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB фирмы Advanced Materials Corporation по методу Сивертса. В качестве источника водорода использовался генератор водорода NuGen 200 фирмы Proton. Чистота генерируемого водорода составляет >99,9995 %. Наводороживание осуществлялось при температуре 400 и 500 °С (скорость нагрева 6 °С/мин.) и начальном давлении водорода в камере ~2 атм. Охлаждение осуществлялось в вакууме со скоростью 1,5 °С/мин. Значения давления, температуры и количество поглощенного водорода записывались на компьютер с заданной периодичностью.

Испытания на окисление проводили в атмосфере воздуха при высокой температуре 600 °С в течение 10 часов и в паре при 1100 °С в течение 10 минут. Для испытаний на окисление образцы помещали в предварительно нагретые камеры. Для испытания на окисление пара использовалась печь с выпарным оборудованием. Температура контролировалась термопарой. После испытаний на окисление прирост массы измеряли на аналитической весовой машине (Sartorius CP124 S) с точностью до 10⁻⁴ г. Образцы после испытания на окисление паром гасили в воде (25 °С) приблизительно при температуре 800 °С.

Морфологию поверхности и элементный состав исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN Mira II. Для СЭМ-анализа поперечных шлифов после наводороживания, поверхность образцов была протравлена следующим раствором: HNO₃, HF и H₂O (45, 5 и 50 об.% соответственно). Распределение элементов по глубине было проанализировано методом оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда (GDOES) на установке GD Profiler 2.

Фазовый состав анализировался методом рентгеноструктурного анализа (CuK_α-излучение) с использованием дифрактометра XRD 7000S (Shimadzu,

Япония), оснащенного 1280-канальным высокоскоростным детектором OneSight. Ускоряющее напряжение и ток составляли 40 кВ и 30 мА соответственно. Дифракционные данные анализировались с использованием программы Sleve+ и базы данных ICDD PDF-4+.

Механические характеристики (твердость, модуль Юнга) и трибологические свойства (коэффициент трения, износостойкость) сплава измеряли с помощью Высокотемпературного трибометра (PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000).

2.2. Экспериментальная установка и система формирования высокоинтенсивных пучков ионов с использованием плазмы вакуумно-дугового разряда

Формирование модифицированного слоя на поверхности образцов осуществлялось методом высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации (ВНИИ) [118]. В качестве катода служил титан марки ВТ1-00 (чистота 99,95 %). Сеточный электрод в виде части полусферы и цилиндрический дрейфовый участок, изготовленные из нержавеющей стали, были прикреплены на оси вакуумного дугового испарителя на расстоянии 40 см от его рабочей поверхности. Радиус кривизны сетки электрода составлял 7,5 см при размере ячеек 1,4×1,4 мм. Длина цилиндрического участка составляла примерно 10 см. Для очистки потока плазменной вакуумной дуги от макрочастиц использовался металлический диск, установленный на сетчатом электроде, который предотвращал прямой полет макрочастиц в облучаемую область образца. Давление остаточного газа в рабочей камере составляло 10^{-3} Па. Температура образцов в процессе имплантации составляла 700 °С (измерения проводились с использованием термопары, закрепленной на обратной стороне образца). Внешний вид экспериментальной установки представлен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1. Внешний вид экспериментальной установки [118]

Для формирования плотной металлической плазмы использовался вакуумно-дуговой источник с двумя внешними магнитными катушками и титановым катодом с водяным охлаждением. Схема формирования пучков заряженных частиц представлена на рисунке 2.2 и заключается в следующем.

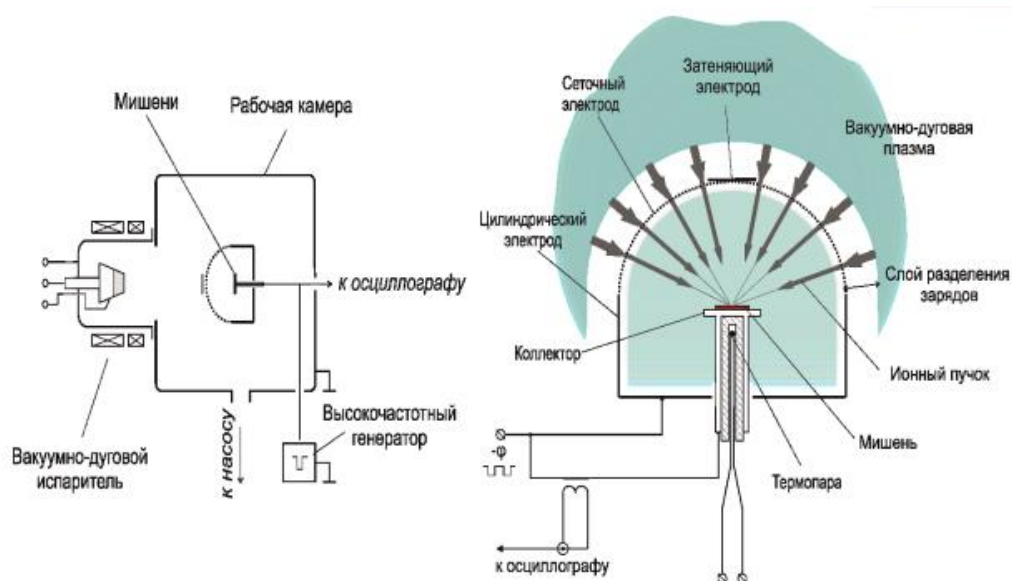


Рисунок 2.2. Схема плазменно-иммерсионного формирования высокоинтенсивных пучков ионов металлов низкой энергии на основе плазмы вакуумно-дугового разряда [118]

В качестве источника ионов используется плазма вакуумной дуги. Плазма инжектируется в пространство формирования пучков. При подаче отрицательного потенциала к фокусирующей системе происходит

формирование слоя разделения зарядов, в котором происходит извлечение ионов из плазмы и их последующее ускорение в сторону сеточного электрода. Сферическая форма фокусирующей системы обеспечивает баллистическую фокусировку ионов. Предварительная инжекция внутрь системы обеспечивает высокую степень нейтрализации пространственного заряда пучка и позволяет ему транспортироваться до мишени в условиях фокусировки [118].

2.3. Насыщение водородом из газовой фазы

Для насыщения образцов из газовой атмосферы водорода использовался автоматизированный комплекс «Gas Reaction Controller». В установке предусмотрены два вида реакционных камер: маленькая, объемом 2 см³ и большая, объемом 175 см³. Температура образца регулируется в диапазоне от 20 до 900 °С. В каждой из камер установлены термопары для отслеживания температуры непосредственно в реакционной камере.

Принцип работы данной установки можно понять по схеме, представленной на рисунке 2.3.

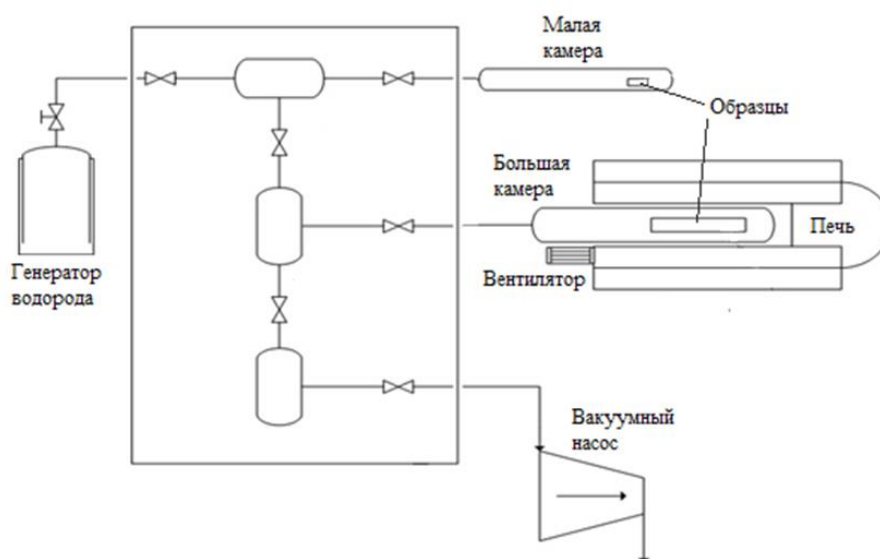


Рисунок 2.3 – Схема автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller»

Процесс насыщения водородом осуществляется следующим образом. Первоначально исследуемый образец помещается в камеру для насыщения. Затем происходит вакуумирование камеры с образцом и нагрев до необходимой температуры с заданной скоростью нагрева. Напуск водорода осуществляется открытием соответствующих клапанов между генератором водорода и соответствующей камерой. Образцы выдерживаются необходимое время в среде водорода. Завершив процедуру наводороживания, производится отключение печи, и последовательно открываются клапана от вакуумного насоса для откачки водорода и остывания системы.

2.4. Высокотемпературное окисление

Высокотемпературное окисление в атмосфере воздуха проводили на установке при высокой температуре 600 °С в течение 10 часов и в паре при 1100 °С в течение 10 минут. Установка в действии показана на рисунке 2.4а, а её схема представлена на рисунке 2.4б.



Рисунок 2.4 – Установка для высокотемпературного окисления в паре (1 – кварцевая труба, 2 – печь, 3 – расположение образца, 4 – термопара, 5 – блок управления, 6 – капельный испаритель, 7 – бак для воды, 8 – нагреватель

Согласно этой схеме образцы помещали в трубу с открытым верхом из кварца (1) на уровне (3) и закрепляли кварцевым волокном. После включения установки печь (2) нагревает кварцевую трубку (1) до температуры 1200 ± 3 °С. Температура поддерживается на этом уровне с помощью блока управления (5) и термопары (4). Пар образуется, когда вода испаряется из резервуара (7), нагреваемого нагревателем (8). Скорость потока пара составляет около $0,6$ г/см²·мин. Пар попадает в трубу (1) через капельный испаритель (6).

2.5. Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура образцов до и после высокоинтенсивной ионной имплантации исследовалась методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием лабораторного дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в θ - 2θ геометрии при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 30 мА. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная трубка (CuK α излучение). Диапазон сканирования составлял $30 - 90^\circ$. Для регистрации отраженных лучей использовался высокоскоростной 1280-канальный детектор OneSight фирмы Shimadzu. На рисунке 2.5 показана схема работы установки XRD-7000.

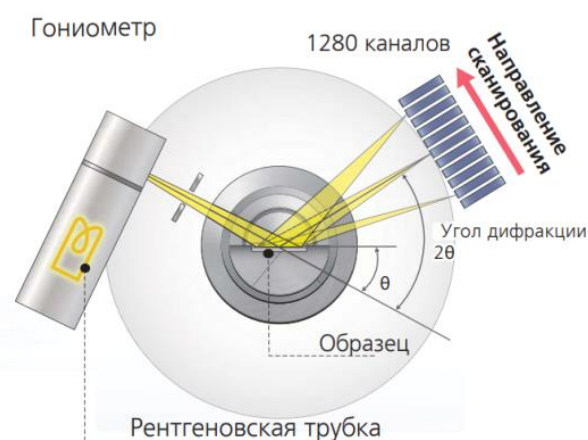


Рисунок 2.5 – Схема работы установки XRD-7000

Технические характеристики рентгеновского дифрактометра «XRD-7000» представлены в таблице 2.2

Таблица 2.2. Технические характеристики XRD-7000

Позиция	Наименование	Характеристики
Рентгеновская трубка	Материал и тип анода	Cu, Co, Fe, Cr
	Размер фокуса и максимальная мощность	1,0×10 мм; 2 кВт 2,0×12 мм; 2,7 кВт 0,4×12 мм; 2,2 кВт
	Максимальная мощность	3 кВт
Рентгеновский генератор	Максимальные параметры работы	60 кВ – 80 мА
	Защита трубки	Защита от превышения мощности, перегрузок по току и напряжению, перебоев водоснабжения
	Механизм защиты	Механизм блокировки двери; Аварийный стоп
	Тип	Вертикальный $\theta - \theta$
Гониометр	Радиус гониометра	200 мм (XRD -7000S)
	Размеры образца максимальные	Может изменяться от 200 до 275 мм
	Автосамплер	5 позиций (опция)
	Минимальный шаг сканирования	0,00002° (2 θ); 0,0001° (θ)
	Режимы работы	Непрерывное сканирование, пошаговое сканирование, позиционирование, осцилляция по оси θ
	Скорость сканирования	0,1°~50°/мин (θ_s , θ_d); 0,1°~100°/мин (2 θ)
	Детекторы	Сцинтилляционный детектор
Полупроводниковый широкоугольный детектор		1280 каналов; ширина канала 50 мкм.

2.6. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) с высоким разрешением UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus, оснащённый системой для энергодисперсионного анализа (ЭДС), дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (ДРСДВ), дифракции отраженных электронов. Основные характеристики СЭМ UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus:

- ускоряющее напряжение: 20 – 30000 В с шагом в 10 В;
- разрешение: 1 нм при 15 кВ, 1,7 нм при 1 кВ;
- увеличение: 12–1000000 кратное увеличение в режиме вторичных ионов; 100–1000000 кратное увеличение в режиме обратно-рассеянных ионов.

2.7. Анализ механических и трибологических свойств

При помощи высокотемпературного трибометра (PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-S-АХ0000) производятся измерения коэффициента трения, износостойкости, интенсивности износа в различных температурных условиях, газовой среде и смазывающих жидкостях. Работа трибометра контролируется персональной вычислительной машиной. При этом обеспечивается управление работой прибора, измеряемые величины отображаются в режиме реального времени. Программное обеспечение производит расчет износа образца и свидетеля. Внешний вид трибометра приведен на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Внешний вид высокотемпературного трибометра
ТНТ-S-АХ0000

Исследуемый образец закрепляется на вращающемся диске. Зафиксированный нагревающий элемент позволяет вращающемуся диску нагреваться до температуры 800 °С. Коэффициент трения определяется во время теста путем измерения прогиба эластичного рычага. Износ исследуемого образца

определяется путем измерения трека образованного в результате действия неподвижного индентора на вращающийся образец.

2.8. Оптическая спектроскопия высокочастотного тлеющего разряда

Оптический спектрометр высокочастотного тлеющего разряда «GDProfiler2» представляет собой оптический эмиссионный спектрометр плазмы тлеющего разряда. На рисунке 2.7 представлен внешний вид «GDProfiler2».

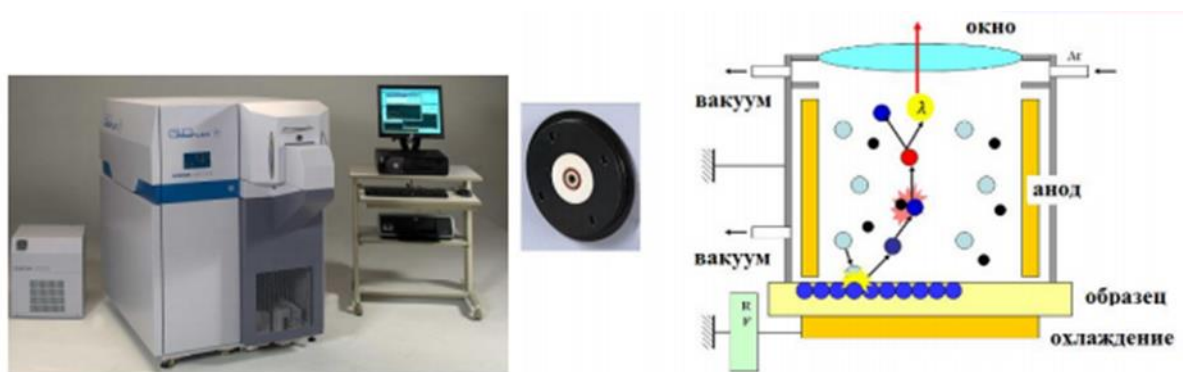


Рисунок 2.7 – Внешний вид (слева) и принцип работы «GD-Profiler2» (справа)

Принцип работы «GD-Profiler2» основан на контролируемом распылении атомов с поверхности образца под воздействием ионов аргона, бомбардирующих площадь диаметром несколько миллиметров (рис. 2.7). Анод представляет собой медную трубку диаметром, как правило, 4 мм. Катодом является образец, располагаемый перед анодом и отделенный от анода керамикой с кольцевым уплотнением. Образец прикладывается к кольцевому уплотнению. Пространство внутри анода вакуумируется, после чего в трубку поступает аргон. Под воздействием электрического поля ионы аргона ускоряются и движутся к образцу, обладая достаточной энергией для распыления поверхности образца. Распыленные частицы, в свою очередь, поступают в плазму и возбуждаются через соударения. Возникающая оптическая эмиссия характеризует элементный состав образца.

Для поддержания плазмы тлеющего разряда в спектрометре Profiler-2 используется радиочастотный генератор. Генератор работает на частоте 13,56 МГц и может функционировать в импульсном режиме, что дает возможность анализировать хрупкие и низкотеплопроводные образцы. Геометрия источника тлеющего разряда сконструирована так, что распыляется только образец. Глубина распыления зависит от типа образцов и, как правило, лежит в диапазоне от нескольких нм до 150–200 мкм. В спектрометрах GD-Profiler2 используется полихроматор Пашена-Рунге высокого разрешения. Спектральный диапазон спектрометра GD-Profiler2 достаточно широк от 120 до 766 нм.

Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Введение

Основной задачей данного раздела является оценка перспективности разработки и планирование финансовой и коммерческой ценности результата НИ, предлагаемого в рамках данной работы. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на такие вопросы – будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, какой бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки;
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Цель работы – установление закономерностей влияния высокодозовой низкоэнергетичной ионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr-1Nb на водородостойкость и коррозионное поведение сплава при эксплуатационных и сверхэксплуатационных температурах водо-водяных энергетических реакторов.

4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Работа направлена на исследование возможности повышения жаростойкости сплава Zr-1Nb, легированного титаном методом высокодозовой имплантации низкоэнергетичных ионов. В рамках исследовательской работы планируется изучить эволюцию микроструктуры и структурно-фазовое состояние поверхностно-легированного циркониевого сплава в зависимости от высокотемпературного окисления на воздухе (600 °С) и в потоке водяного пара (1200 °С). Актуальность данной работы обусловлена деградацией физико-механических свойств циркониевых сплавов при взаимодействии с водородом, выделяющимся в результате радиолитического окисления оболочек тепловыделяющих элементов в водоохлаждаемых ядерных реакторах, особенно в условиях аварии с потерей теплоносителя. Перспективным методом с точки зрения защиты циркониевых сплавов от коррозии является ионная имплантация титана, которая, в том числе, зарекомендовала себя как эффективный метод повышения эксплуатационных свойств циркониевого сплава. Научной новизной проекта является изучение влияния циркониевого сплава, подвергнутого высокодозовой имплантацией низкоэнергетичных ионов титана на коррозионную стойкость в условиях аварии с потерей теплоносителя.

Научно-технической базой для проведения исследований стало отделение экспериментальной физике, научно-образовательной лаборатории технологии водородной энергетики. Данная лаборатория проводит исследования в области защиты конструкционных материалов водо-водяных энергетических реакторах (ВВЭР) от проникновения водорода и разработкой перспективных материалов-накопителей водорода.

Поскольку сплав циркония с 1% ниобия является базовым материалом оболочек тепловыделяющих элементов всех реакторов типа ВВЭР, то целевым рынком служит Российская государственная корпорация по атомной энергии «Росатом», в частности, топливная компания «ТВЭЛ» — российский производитель ядерного топлива.

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Для этого составлена оценочная карта, приведенная в таблице 4.1.

В качестве конкурентных покрытий, которые применяются в науке были выбраны тонкопленочные покрытия TiN (k1) и Ti-Al-N (k2).

Таблица 4.1. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы (макс. 5)			Конкурентно-способность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1 Повышение срока эксплуатации ТВЭЛов	0,25	5	3	2	1,25	0,75	0,5
2 Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	5	4	3	0,75	0,6	0,45
3 Энергоэкономичность	0,16	4	2	4	0,6	0,3	0,6
4. Сложность получения пленочного покрытия	0,08	5	4	3	0,4	0,32	0,24
Экономические критерии оценки эффективности							
1 Конкурентоспособность продукта	0,12	5	2	3	0,6	0,24	0,36
2 Уровень проникновения на рынок	0,06	4	4	4	0,24	0,24	0,24
3 Цена	0,05	5	3	4	0,25	0,15	0,2
4 Предполагаемый срок эксплуатации	0,09	5	4	3	0,45	0,36	0,27
5 Срок выхода на рынок	0,04	4	3	3	0,16	0,12	0,12
Итого	1	42	29	29	4,7	3,08	2,98

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_j$$

Где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента; V_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл i -го показателя.

Таким образом, конкурентоспособность разработки составила 4,7, в то время как двух других аналогов 3,08 и 2,98 соответственно. Результаты показывают, что данная научно-исследовательская разработка является конкурентоспособной и имеет преимущества по таким показателям, как удобство в эксплуатации, надежность, цена, предполагаемый срок эксплуатации.

4.2. SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Таблица 4.2. Матрица SWOT

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Заявленная экономичность и надежность технологии</p> <p>С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Большое количество конкурентов</p> <p>Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>В2. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>1. Исследование взаимодействия водорода с циркониевым сплавом позволяет вывести определенные закономерности, которые увеличивают срок эксплуатации</p>	<p>1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ для тестирования технологии в реальных рабочих условиях</p> <p>2. Привлечение новых заказчиков</p>

В3. Появление дополнительного спроса на новый продукт	тепловыделяющих элементов.	
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Развитая конкуренция технологий производства У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства	1. Продвижение технологии с целью создания спроса 2. Создание конкурентных преимуществ готовой технологии 3. Сертификация и стандартизация технологии	1. Результаты НИР можно использовать для дальнейших исследований. 2. Продвижение технологии с целью создания спроса 3. Создание конкурентных преимуществ готовой технологии

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках НИ.

4.3. Планирование научно-исследовательских работ

4.3.1. Структура работ в рамках научного исследования

Структура работ в рамках научного исследования. На данном этапе определены этапы формирования тонкопленочных покрытий с привязкой к исполнителям. Работа выполнялась студентом (инженер) под руководством научного руководителя (таблица 4.3).

Таблица 4.3. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований и способа решения задач	Руководитель
	3	Подбор и изучение материалов по теме	Инженер
Теоретические и экспериментальные	4	Построение плана экспериментов	Руководитель
	5	Подготовка циркониевых сплавов	Инженер

исследования	6	Исследование экспериментальной установки	Руководитель, Инженер
	7	Выбор параметров режима нанесения покрытий	Руководитель, Инженер
Проведение основных работ	8	Имплантация Ti	Руководитель, Инженер
	9	Испытания на окисление	Руководитель, Инженер
	10	Измерение прироста массы образцов с модифицированной поверхностью	Руководитель, Инженер
	11	Рентгеноструктурный анализ	Инженер
	12	Сканирующая электронная микроскопия	Руководитель, Инженер
	13	Измерение механических характеристик	Руководитель, Инженер
	14	Описание полученных результатов	Руководитель, Инженер
	15	Составление пояснительной записки	Инженер

4.3.2. Определение трудоемкости выполнения работ

Разработка графика проведения научного исследования. Продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях T_{ki} рассчитывается по формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;
 T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;
 $k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{299} = 1,22$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;
 $T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;
 $T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Количество календарных дней равно 365, выходных 52, а праздничных 14.

Таблица 4.4. Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость						Исполнители		Длит-сть в рабочих днях, T_{ri}		Длит-сть в календарных днях, T_{ki}	
	t_{min} , чел.-дн.		t_{max} , чел.-дн.		$t_{ож}$, чел.-дн.							
	Руковод.	Инженер	Руковод.	Инженер	Руковод.	Инженер	Руковод.	Инженер	Руковод.	Инженер	Руковод.	Инженер
Составление и утверждение технического задания	2	-	10	-	7	-	1	-	7	-	9	-
Выбор направления исследований и способа решения задач	22	-	29	-	24,8	-	1	-	24,8	-	31	-
Подбор и изучение материалов по теме	-	42	-	42	-	45,2	-	1	-	45,2	-	55
Построение плана экспериментов	9	-	24	-	15	-	1	-	15	-	18	-
Подготовка циркониевых сплавов	-	38	-	42	-	39,6	-	1	-	39,6	-	48
Исследование экспериментальной установки	7	7	15	15	10,2	10,2	1	1	10,2	10,2	12	12
Выбор параметров режима нанесения покрытий	7	7	15	15	10,2	10,2	1	1	10,2	10,2	12	12
Имплантация Ti	25	25	38	38	30,2	30,2	1	1	30,2	30,2	37	37
Испытания на окисление	38	38	42	42	39,6	39,6	1	1	39,6	39,6	48	48
Измерение прироста массы образцов с модифицированной поверхностью	7	7	15	15	10,2	10,2	1	1	10,2	10,2	12	12
Рентгеноструктурный анализ	-	1,5	-	10	-	4,9	-	1	-	4,9	-	6

процессе формирования бюджета НИИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

4.4.1. Расчет материальных затрат НИИ

В ходе исследовательской работы были использованы расходные материалы. Ниже в таблице 4.6 приведен расчет их стоимости.

Таблица 4.6. Материальные затраты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Спирт	100 мл (90%)	2	45	90
Двухсторонний скотч		1	70	70
Абразивная бумага для полировки	Диаметр 300мм	40	500	20 000
Всего за материалы				20 160
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				1008
Итого по статье С_м				21 168

На статью «Материалы» относятся следующие затраты:

- а) сырьё, основные и вспомогательные материалы;
- б) покупные полуфабрикаты и комплектующие изделия;
- в) электроэнергия на технологические цели.

4.4.2. Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

При выполнении исследования дополнительное оборудование для проведения исследований не было приобретено. Все использованное оборудование являлось собственностью отделения экспериментальной физики НИИ ТПУ. Необходимо рассчитать амортизационные отчисления для использованного оборудования.

Амортизация была посчитана для вакуумной установки:

$$A = \frac{\text{Стоймость оборудования}}{\text{Срок службы} \cdot 12 \text{ месяцев} \cdot \text{количество дней в месяце}} * 4 = \frac{256000}{10 \cdot 12 \cdot 30} * 4 = 284,4 \text{ руб.}$$

для сканирующей электронной микроскопии (UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus):

$$A = \frac{\text{Стоймость оборудования}}{\text{Срок службы} \cdot 12 \text{ месяцев} \cdot \text{количество дней в месяце}} * 1 = \frac{8962000}{10 \cdot 12 \cdot 30} * 1 = 2489,4 \text{ руб.}$$

для измерения механических характеристик (Высокотемпературный трибометр PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000):

$$A = \frac{\text{Стоймость оборудования}}{\text{Срок службы} \cdot 12 \text{ месяцев} \cdot \text{количество дней в месяце}} * 6 = \frac{850000}{10 \cdot 12 \cdot 30} * 6 = 1416,6 \text{ руб.}$$

4.5. Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме и дополнительная заработная плата научно-производственного персонала. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}},$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (10 % от $Z_{\text{осн}}$).

Основная заработная плата руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p,$$

где $Z_{\text{осн}}$ – *основная* заработная плата одного работника, T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн., $Z_{\text{дн}}$ – *среднедневная* заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d},$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 4.8).

Таблица 4.8. Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	52
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	48
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	251

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \cdot k_p,$$

где $Z_{тс}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $Z_{тс}$); $k_{д}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5; $k_{р}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томской области). Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.9.

Таблица 4.9. Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$, руб.	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$Z_{м}$, руб.	$Z_{дн}$, руб.	$T_{р}$, раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	24960	-	-	1,3	32448	1344	198	266 112
Инженер	12664	-	-	1,3	16463	682	318	216 876
Итого $Z_{осн}$								482 988

4.5.1. Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время и рассчитывается исходя из 10% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} = 48\,299 \text{ руб.}$$

где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты ($k_{доп} = 0,1$); $Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб. В таблице 4.10 – приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.10. Заработная плата исполнителей проекта

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	266 112	216 876
Дополнительная зарплата	26 611	21 688
Зарплата исполнителя	292 723	238 564
Итого по статье $C_{эл}$, руб.	531 287	

4.6. Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников. Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.), дополнительная зарплата отсутствует.

Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ):

- 22 % – на пенсионное страхование;
- 5,1 % – на медицинское страхование;
- 2,9 % – на социальное страхование. При этом сумма взносов к уплате

зависит от того, превысил доход установленный лимит или нет.

Ставка 30% будет действовать по 2020 год включительно (ст. 425, 426 НК РФ). Отчисления во внебюджетные фонды представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11. Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Руководитель	Инженер
Основная заработная плата + дополнительная, руб.	292 723	238 564
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,3	0,3
Сумма отчислений, руб.	87 817	71 569
Итого	159 386 руб.	

4.7. Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{\text{нр}},$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

$$Z_{\text{накл}} = (21\,168 + 4190 + 482\,988 + 48\,299 + 159\,386) \cdot 0,16 = 114\,565 \text{ руб.}$$

4.8. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы по теме: Исследование водородостойкости и коррозионной стойкости сплава Zr-1Nb, легированного титаном методом высокодозовой имплантации низкоэнергетичных ионов, является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 4.12.

Таблица 4.12. Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
1. Материальные затраты НИИ	21 168
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	482 988

3. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	48 299
4. Отчисления во внебюджетные фонды	159 386
5. Амортизация	4 190
6. Накладные расходы	114 565
Бюджет затрат НИ	830 596

4.9. Определение ресурсной (ресурсосберегающей) эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Таблица 4.13. Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Ti	TiN	Ti-Al-N
1. Повышение срока эксплуатации ТВЭЛов	0,1	5	4	3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	3	3
3. Сложность получения пленочного покрытия	0,15	5	4	3
4. Энергоэкономичность	0,20	4	2	3
5. Надежность	0,25	5	3	4
6. Материалоемкость	0,15	4	4	3
Итого	1			

$$I_{p-исн1} = 5*0,1 + 4*0,15 + 5*0,15 + 5*0,20 + 5*0,25 + 4*0,15 = 4,7;$$

$$I_{p-исп2} = 4*0,1 + 3*0,15 + 4*0,15 + 2*0,20 + 3*0,25 + 4*0,15 = 3,2;$$

$$I_{p-исп3} = 3*0,1 + 3*0,15 + 3*0,15 + 3*0,2 + 4*0,25 + 3*0,15 = 3,25.$$

Вывод по разделу «финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Выбранное тонкопленочное покрытие титана, для защиты циркониевых сплавов от высокотемпературной коррозии, в научно-исследовательской работе, является привлекательным и конкурентоспособным по сравнению с другими тонкопленочными покрытиями. Конкурентоспособность покрытия титана составила 4,7, в то время как двух других аналогов 3,08 (TiN) и (2,98 Ti-Al-N).

При проведении планирования научно-исследовательской работы был разработан график выполнения этапов работ для руководителя и инженера, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителей. Было определено общее количество календарных дней, в течение которых работал инженер – 318 и общее количество календарных дней, в течение которых работал руководитель – 198.

Составлен бюджет проектирования, позволяющий оценить затраты на реализацию проекта, которые составляют 830 596 рублей.

Из расчетов ресурсоэффективности выявлено, что текущий проект по интегральному показателю ресурсоэффективности, который равен 4,7, является выгодным и превосходит аналоги. Так как данный проект является только научной разработкой и началом исследования, то интегральный финансовый показатель разработки рассчитать не представляется возможным. В целом, данный проект является перспективным с точки зрения ресурсопотребления, так как в отличие от аналогов в проекте предусмотрены меньшие затраты на себестоимость будущей продукции за счет использования местных недорогих сырьевых материалов и возможное достижение требуемых характеристик.

Глава 5. Социальная ответственность

Введение

В связи с различными чрезвычайными ситуациями, происходящими на предприятии, соответственно очень важным является обеспечение безопасности рабочих мест на предприятии, и предотвращение возможных опасных ситуаций.

Магистерская работа, по теме исследования водородостойкости и коррозионной стойкости сплава Zr-1Nb, легированного титаном методом высокодозовой имплантации низкоэнергетичных ионов, предполагает работу с вакуумным и ионно-плазменным оборудованием, а также работу с баллонами. В данной главе рассмотрены правила безопасной работы труда при выполнении основных этапов нанесения покрытий, а также их последующих испытаний. Рассмотрены условия работы с установкой, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.1.1. Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства

Весь персонал обязан знать и строго соблюдать правил техники безопасности. Обучение персонала техник безопасности и производственной санитарии состоит и вводного инструктажа, и инструктажа на рабочем месте ответственным лицом (ГОСТ 12.0.004-2015 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения).

Проверка знаний правил техники безопасности проводится квалификационной комиссией после обучения на рабочем месте. Проверяемому, присваивается соответствующая его знаниям и опыту работы квалификационная группа по технике безопасности и выдается специальное удостоверение.

К работе на лабораторной вакуумно-плазменной установке допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, прошедшие вводный инструктаж и инструктаж по безопасности труда на рабочем месте. К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний правил электробезопасности, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы и имеющие не менее II группы по электробезопасности.

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности, правил безопасной работы с химическими веществами проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца.

Проведение всех видов инструктажа должно оформляться в Журнале регистрации инструктажа установленного образца, с обязательными подписями получившего и проводившего инструктаж, с указанием даты проведения инструктажа, наименования и номеров инструкции на виды работ, по которым проводится инструктаж.

При введении в эксплуатацию нового оборудования сотрудники, которые будут работать на нем, должны пройти внеплановый инструктаж по правилам эксплуатации и безопасной работе на данном оборудовании (ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты).

5.1.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства, как показано на рисунке 5.1.

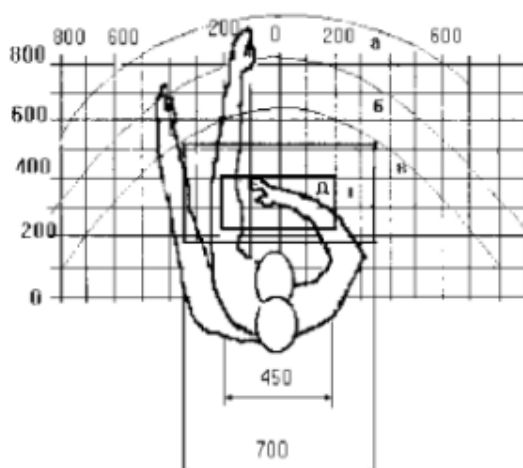


Рисунок 5.1 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости: а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук: дисплей размещается в зоне а (в центре); клавиатура – в зоне г/д; системный блок размещается в зоне б (слева); принтер находится в зоне а (справа); документация – в зоне легкой досягаемости ладони – в (слева) – литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола – литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования. Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в пределах 680-800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура,

должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно–поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола 420-550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем. Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии 500-600 мм. Согласно нормам, угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45 градусов к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 градусов. Кроме того, должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте +3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

5.2. Производственная безопасность

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические.

Таблица 5.1. Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003–2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовле ние	Исследова ние	

1. Повышенный уровень шума	-	+	-	ГОСТ 12.1.029-80 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства и методы защиты от шума. Классификация» [121].
2. Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений [122];
3. Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+	+	СанПин 23-05-95 Естественное и искусственное освещение [123];
4. Пожаро- и взрывоопасность		+		Инструкция по охране труда при хранении и эксплуатации газовых баллонов [124].

5.3. Анализ опасных и вредных производственных факторов

В данном подразделе разрабатываются решения, обеспечивающие снижение влияния выявленных опасных и вредных факторов на работающих. Также предлагаются мероприятия, обеспечивающие безопасность технологического процесса и эксплуатации оборудования. Возможные опасные и вредные факторы указаны в табл.5.1.

5.3.1. Производственный шум

Имплантация титана осуществлялась на вакуумной установке, одними из основных частей которой являются форвакуумный и турбомолекулярный насосы, создающие производственный шум. Воздействие шума в первую очередь влияет на органы слуха, нервную и сердечно-сосудистую системы [125]. В соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 допустимый уровень шума при сосредоточенной умственной работе составляет 75 дБА. Зоны с уровнем звука или эквивалентным уровнем звука выше 80 дБА обозначены знаками безопасности по ГОСТ 12.4.026 [122]. Рекомендуется использовать следующие средства коллективной защиты: акустические экраны, выгородки, объемные

поглотители звука, виброизолирующие опоры; средства индивидуальной защиты: специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противошумные каски.

В качестве материалов для шумозащитных экранов применяют минеральную вату, композитные материалы, пластмассы, поликарбонаты, древесина, металлы, кирпичную кладку, бетон.

5.3.2. Промышленная санитария

В данной магистерской работе проводилась работа по имплантации титана в образец Zr-1%Nb.

По ГОСТу 12.1.007-76 ССБТ существует определенная классификация по степени воздействия на организм вредные вещества подразделяют на четыре класса опасности:

- 1-й - вещества чрезвычайно опасные;
- 2-й - вещества высокоопасные;
- 3-й - вещества умеренно опасные;
- 4-й - вещества малоопасные.

Титана относится к 3 классу опасности поскольку его ПДК составляет 10 мг/м³, также обладает фиброгенным действием. Цирконий также относится к 3 классу опасности поскольку его ПДК составляет 6 мг/м³.

Необходимо использовать индивидуальные средства защиты (перчатки, очки, защитный рабочий халат).

5.3.3. Микроклимат

При работе установки включены охлаждающие системы и одновременно с этим процессом происходит, нагрев вакуумной камеры, что приводит к

изменению микроклимата в помещении. Параметрами, характеризующими микроклимат, являются [126]:

1. температура воздуха;
2. относительная влажность воздуха;
3. скорость движения воздуха.

Выполняемые работы относятся к Іб категории работ. К данной категории относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121–150 ккал/ч (140–174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

Температура наружных поверхностей технологического оборудования, ограждающих устройств, с которыми соприкасается в процессе труда человек, не превышает 45 °С.

Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	21-23	60-40	0,1
Теплый	22-24	60-40	0,1

Для создания оптимальных метеорологических условий применяется кондиционер, который поддерживает оптимальные параметры микроклимата автоматически, независимо от меняющихся условий. В холодное время года для поддержания в помещении оптимальной температуры воздуха применяется отопление.

5.3.4. Расчет искусственной освещенности

Согласно СНиП 23-05-95 в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса при постоянном нахождении людей в помещении освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 150 Лк.

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда.

На рабочей поверхности должны отсутствовать резкие тени, которые создают неравномерное распределение поверхностей с различной яркостью в поле зрения, искажает размеры и формы объектов различия, в результате повышается утомляемость и снижается производительность труда.

Для защиты от слепящей яркости видимого излучения (факел плазмы в камере с катализатором) применяют защитные очки, щитки, шлемы. Очки на должны ограничивать поле зрения, должны быть легкими, не раздражать кожу, хорошо прилегать к лицу и не покрываться влагой.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения $A = 5,7$ м, ширина $B = 4,3$ м, высота = $3,7$ м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1,0$ м. Согласно СНиП 23-05-95 необходимо создать освещенность не ниже 150 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площадь помещения:

$$S = A \times B,$$

где A – длина, м;

B – ширина, м.

$$S = 5,7 \times 4,3 = 24,51 \text{ м}^2$$

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор $\rho_c=50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_{\Pi}=70\%$. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_3=1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z=1,1$.

Выбираем лампу дневного света OSRAM DULUX L 32W/840 2G11, световой поток которой равен $\Phi_{\text{ЛД}} = 2900$ Лм.

Выбираем светильники ССП-158 32Вт 4000К IP65 LLT 4690612008950. Этот светильник имеет одну лампу мощностью 32 Вт, длина светильника равна 1150 мм, ширина – 60 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda=1,1$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,3$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = h_n - h_p,$$

где h_n – высота светильника над полом, высота подвеса,

h_p – высота рабочей поверхности над полом.

Высота светильника над полом, высота подвеса:

$$h_n = H - h_c = 3700 - 300 = 3400$$

Высота рабочей поверхности над полом: $h_{\text{рп}} = 800$.

Расчетная высота, высота светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{\text{рп}} = 3400 - 800 = 2600 = 2,6 \text{ м}$$

Расстояние между соседними светильниками или рядами определяется по формуле:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2,6 = 2,86 \text{ м}$$

Число рядов светильников в помещении:

$$Nb = \frac{B}{L} = \frac{4,3}{2,86} = 1,5 \approx 2$$

Число светильников в ряду:

$$Na = \frac{A}{L} = \frac{5,7}{2,86} = 1,99 \approx 2$$

Общее число светильников:

$$N = Na \cdot Nb = 2 \cdot 2 = 4$$

Расстояние от крайних светильников или рядов до стены определяется по формуле:

$$l = \frac{L}{3} = \frac{2,86}{3} = 0,953\text{м}$$

Размещаем светильники в два ряда. На рисунке изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Однако необходимо провести дополнительные расчеты:

$$4300 = L_2 + \frac{2}{3}L_3 + 2 \cdot 1150$$

$$L_2 = \frac{(4300 - 2300) \cdot 3}{5} = 1200$$

$$l = \frac{L_2}{3} = \frac{1200}{3} = 400$$

Аналогичные расчеты проводим для длины комнаты:

$$5700 = L_1 + \frac{2}{3}L_1 + 2 \cdot 60$$

$$L = \frac{(5700 - 120) \cdot 3}{5} = 3348$$

$$l = \frac{L_1}{3} = \frac{3348}{3} = 1116$$

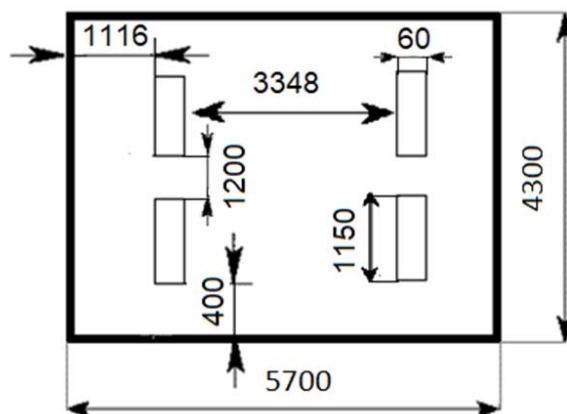


Рисунок 5.2 – Схема размещения светильников в помещении

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A + B)} = \frac{5,7 \cdot 4,3}{2,6 \cdot (5,7 + 4,3)} = 0,94$$

Для коэффициентов отражения берутся приблизительные значения: = 50% и потолка = 30%. Значения коэффициента использования светового потока светильников с люминесцентными лампами примем равным 53 %.

Потребный световой поток группы люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{150 \cdot 5,7 \cdot 4,3 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{4 \cdot 0,53} = 2861,42 \text{ лм}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% \leq 20\%;$$

$$\frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% = \frac{2900 - 2861,42}{2900} \cdot 100\% = 1,3\%.$$

Таким образом: $-10\% \leq 1,3\% \leq 20\%$, необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

5.3.5. Электробезопасность

Неисправность проводки установки может стать причиной поражения электрическим током. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый не отпускающий ток составляет 50 Гц (6–16мА). Защита от воздействия электрического тока осуществляется путем проведения организационных, инженерно-технических и лечебно-профилактических мероприятий [127].

Электробезопасность должна обеспечиваться конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты. Электроустановки и их части выполнены таким образом, чтобы работающие не

подвергались опасным и вредным воздействиям электрического тока и электромагнитных полей, и соответствовать требованиям электробезопасности.

Согласно [128] помещения разделяются на три класса опасности.

1. Помещение без повышенной опасности (сухое, хорошо отапливаемое, помещение с токонепроводящими полами, с температурой 18—20°, с влажностью 40—50%, $U < 1000$ В).

2. Помещение с повышенной опасностью (где имеется один из следующих признаков: повышенная температура, влажность 70—80%, токопроводящие полы, металлическая пыль, наличие заземления, большого к-ва оборудования, $U < 1000$ В,).

3. Помещения особо опасные, в которых имеется наличие двух признаков из второй группы или имеются в помещении едкие или ядовитые взрывоопасные вещества, $U > 1000$ В.

Используемое помещение относится к классу с повышенной опасностью, так как в данном помещении возможно одновременное прикосновения человека к имеющей соединение с землей металлоконструкцией здания с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования, с другой стороны. Граничные значения напряжений, при повышении которых требуется выполнение защиты от косвенного прикосновения для помещений с повышенной опасностью составляет >25 В переменного тока и >60 В постоянного тока [129].

Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

1. содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;
2. своевременно проводить техническое обслуживание;
3. соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;
4. проводить инструктаж для работников.

В качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием могут быть использованы:

1. изоляция токоведущих частей;
2. малое напряжение в электрических цепях;
3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. применение разделяющих трансформаторов;
5. использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;
6. защитные средства и предохранительные приспособления.

Индивидуальные защитные средства подразделяются на основные и дополнительные. К основным защитным изолирующим средствам в установке до 1000 В относятся изолирующие штанги, клещи изолирующие и электроизмерительные указатели напряжения, диэлектрические перчатки, слесарно-монтажный инструмент с изолирующими рукоятками. К 85 дополнительным изолирующим защитным средствам относятся средства, которые дополняют основные средства защиты, а также могут служить для защиты от напряжения прикосновения и шагового напряжения. Дополнительными защитными средствами в установках до 1000 В служат диэлектрические галоши, диэлектрические коврики, изолирующие подставки [130].

Безопасным для организма человека можно считать переменный ток силой не выше 0,05 А ток силой более 0,05 - 0,1 А опасен и может вызвать смертельный исход.

Безопасным напряжением для человека считается напряжение 42 В в нормальных условиях и 12 В в условиях повышенной опасностью (сырость, высокая температура, металлические полы и др.).

Величина измерения сопротивления заземления - Ом и оно должно быть минимально низким по значению. Идеальным случаем считается, если величина будет нулевая, это означает при пропускании "вредных" электротоков какое-либо сопротивление отсутствует, что гарантирует полное поглощение их землей. Так как достигнуть идеала практически невозможно, то вся электроника и

электрооборудование создаются на основе некоторых нормированных величин сопротивления заземления равно 60, 30, 15, 10, 8, 4, 2, 1 и 0,5 Ом. Исходя из ПУЭ 1.7.101, требуется не более чем 2, 4 и 8 Ом сопротивление заземления для источника тока (генератора или трансформатора).

5.3.6. Пожаровзрывобезопасность

Используемое помещение относится к категории Б по пожарной и взрывопожарной опасности, так в данном помещении расположены горючие легковоспламеняемые материалы, также баллоны с газами. Помещение, в котором находится установка, оснащено аварийными выходами, обеспечено средствами пожаротушения, сигнализацией оповещения пожара. План эвакуации представлен на рисунке 5.3.

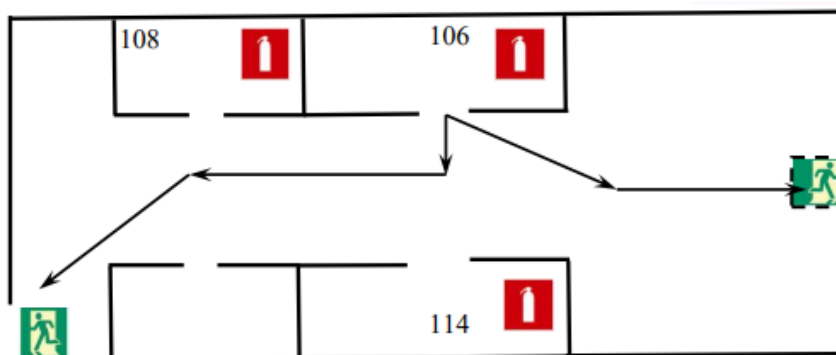


Рисунок 5.3 – План эвакуации рабочих помещений

Работники допускаются к работе только после прохождения инструктажа о мерах пожарной безопасности, во всех помещениях вывешены таблички с указанием номера телефона вызова пожарной охраны и таблички с направлением пути эвакуации и план эвакуации.

В лаборатории расположены огнетушители порошковые ОП-4(з)- АВСЕ-02 (предназначен для тушения твердых, жидких и газообразных веществ и электроустановок до 1000 вольт) [131, 132].

Причинами возникновения пожара могут быть:

1. Нарушение правил эксплуатации электрического оборудования;
2. Курение в неустановленных местах;
3. Перегрузка электрических сетей;
4. Нарушение правил пожарной безопасности;
5. Неправильное хранение возгорающихся веществ.

При работе на установке используются баллоны с аргоном и азотом. Эксплуатация баллонов связана с рядом опасных факторов. Наполненный сжатым газом баллон обладает большой энергией, и если в нем образуется отверстие, то газ истекает из него с критической скоростью.

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, находящихся под высоким давлением описаны. В целях безопасности, выполнены общие правила эксплуатации баллонов:

1. Баллоны установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом, а также защищены от падения на них сверху каких-либо предметов.

2. Баллоны с газом, устанавливаемые в помещении находятся от радиаторов отопления и других отопительных приборов на расстоянии не менее 1 метра и от печей и других источников тепла с открытым огнем не менее 5 метров. При невозможности выдержать необходимое расстояние, необходимо применять защитные экраны, предохраняющие баллоны от местного разогрева, располагая баллон не ближе 0.1 м от экрана. Установленные баллоны также необходимо предохранять от действия солнечных лучей [133].

3. Выпуск газов из баллона производится через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет.

Категории помещений по взрывопожарной и пожарной опасности делятся на: А – повышенная взрывопожароопасность; Б – взрывопожароопасность; В1-В4 – пожароопасность; Г – умеренная пожароопасность; Д – пониженная пожароопасность.

Используемое помещение относится к категории Б по пожарной и взрывопожарной опасности, так в данном помещении расположены горючие легковоспламеняемые материалы, также баллоны с газами.

Таблица 5.3. Типы огнетушителей и их назначение

Тип	Жидкостные	Порошковые	Углекислотные	Аэрозольные	Воздушно-пенные
Огнетушители	ОВ-1(3) ОВ-8	ОП-5 ОП-8 ОП-2	ОУ-5 ОУ-3 ОУ-10	ВВПА-500 ВВПА-400	ОВП-4 ОВП-8 ОВП-40 (ОВП-50)
Описание	Огнетушащее средство представлено водой и водными растворами химически активных веществ. Также используются поверхностно активные вещества.	Порошки общего и спец. назначения. Основа порошка – минеральные соли. Добавляют также вещества для предотвращения увлажнения и комкования порошка.	Гасящее вещество углекислота. При распылении она расширяется в 400 раз, образуя газ. При этом температура понижается до -70 градусов Цельсия.	Гасящее вещество представляет собой галоидированные углеводороды, которые образуют при распылении бромистый этил, хладон.	Огнетушащее вещество – пена, которая образуется во время химической или механической реакции водных растворов.
Область применения	Используются только при плюсовых температурах. Назначенные для тушения горящих твердых веществ	Наиболее универсальны используются во всех типах пожаров.	При тушении пожаров в помещении, где нежелательно использовать воду.	Хорошо тушат твердые вещества, электрические установки под напряжением. Исключение щелочи и вещества, содержащие кислород.	Предназначенные для тушения средних пожаров. Не рекомендуется использовать при тушении веществ, поддерживающих горение без кислорода
Класс пожара	А, В	А,В,С,Е	В,С	В,С,Е	А,В,С

5.4. Экологическая безопасность

В настоящее время одним из важных вопросов в любой сфере деятельности является вопрос экологичности. Экологичность отхода представляет собой способность отхода не оказывать отрицательного воздействия на окружающую среду за пределами допустимых значений.

В настоящий момент ведутся активные работы по переработке отходов, их утилизации или обеспечения повторного использования. Переработка является процессом деятельности, направленным на изменение физического, химического состояния отхода для дальнейшего обращения с отходами.

В данной работе отходами являются металлические порошки (алюминий, титан, медь), полученные вследствие чистки камеры и других компонентов установки.

Утилизация металлических отходов состоит из нескольких технологических операций, включающих в себя:

- демонтаж конструкций и сбор металлических отходов;
- магнитная сепарация – способ отделения магнитных материалов от немагнитных. Основан на использовании различия магнитных свойств (магнитной восприимчивости, остаточной индукции, коэрцитивной силы и др.) компонентов механической смеси в неоднородном поле постоянных магнитов или электромагнитов;
- транспортировку отходов на перерабатывающее предприятие (ООО "Интерпром", ООО «ЭКОМЕДСЕРВИС», ООО "ПТК "Мегалион" и т.д.);
- проверка металлических отходов (в т.ч. дозиметрическая). Суть проверки исключить возможность приема и продажи металлического лома, который имеет радиоактивное загрязнение или локальные источники, организации (физические и юридические лица).

5.5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – это состояние, при котором в результате возникновения источника чрезвычайной ситуации на объекте, определенной территории или акватории нарушаются нормальные условия жизни и деятельности людей, возникает угроза их жизни и здоровью, наносится ущерб имуществу населения, народному хозяйству и окружающей природной среде.

ЧС делятся на два типа:

- ЧС природного характера;
- ЧС техногенного характера.

Виды ЧС природного характера: землетрясения; наводнения (половодье, паводок, затор, зажор, ветровой нагон, прорывы плотин); извержения вулканов; цунами; ураганы, бури, смерчи, сильный ветер; обвалы; оползни; снежные лавины; сели; пожары; грозы;

Чрезвычайные ситуации техногенного характера: транспортные аварии (катастрофы); пожары, взрывы, угроза взрывов; аварии с выбросом (угрозой выброса) химически опасных веществ; аварии с выбросом (угрозой выброса) радиоактивных веществ; аварии с выбросом (угрозой выброса) биологически опасных веществ; внезапное обрушение зданий, сооружений; аварии на электроэнергетических системах; аварии на коммунальных системах жизнеобеспечения; аварии на очистных сооружениях; гидродинамические аварии.

Выводы по разделу «Социальная ответственность»

В данной главе рассмотрены условия работы с установкой, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы. Проведен расчет освещенности помещения, который удовлетворяет требуемым нормам общего равномерного освещения.

Заключение

Метод высокодозовой низкоэнергетической ионной имплантации титана был применен для модифицирования поверхности сплава Zr-1Nb. Было установлено, что при ВНИИ формируется поверхностный модифицированный TiZr слой с градиентным распределением титана по глубине, глубина которого составила примерно 10 мкм при дозе $5,6 \times 10^{20}$ ион/см². Сформированный слой имеет пластинчатую микроструктуру, состоящую из $\alpha' + \alpha(\text{TiZr})$ фаз. Впервые, было обнаружено образование мартенситных α' пластин после ВНИИ титана, вероятно, обусловленное быстрым охлаждением из $\beta(\text{Ti,Zr})$ фазы.

Была проведена оценка защитных свойств модифицированного слоя от проникновения водорода в сплав Zr-1Nb при насыщении водородом из газовой фазы. Было показано, что формирование TiZr слоя приводит к значительному снижению поглощения водорода сплавом циркония при температурах 400 и 500 °С. Наводороживание модифицированного слоя приводит к измельчению пластинчатой структуры слоя.

Была исследована коррозионная стойкость циркониевого сплава Zr-1Nb с поверхностным модифицированным слоем. Испытания проводились на воздухе при температуре 600 °С в течение 10 ч и в потоке водяного пара при температуре 1100 °С в течение 10 мин. Анализ коррозионного привеса образцов показал различие в кинетике окисления имплантированного титаном сплава на воздухе и в потоке пара. Было показано, что стойкость модифицированного сплава при окислении в воздушной атмосфере ниже, чем у необработанного сплава Э110. Однако при окислении в потоке водяного пара, имитирующем аварию с потерей теплоносителя, наблюдалось повышение коррозионной стойкости циркониевого сплава с модифицированным титансодержащим слоем, коррозионный привес был снижен до 10,1 мг/см². Установлено, что при окислении в имплантированном слое происходит образование орторомбической фазы оксида TiZrO₄, имеющего более плотную микроструктуру по сравнению с оксидными фазами ZrO₂. В результате быстрого охлаждения образцов после

высокотемпературных испытаний на границе раздела оксид/металл в необработанном сплаве формируются многочисленные трещины. Оксидный слой, сформированный на поверхности модифицированного сплава, имеет неоднородную структуру, однако на границе раздела оксид/металл трещин практически не образуется. Тем не менее, анализ данных коррозионных испытаний показал относительно высокую скорость окисления циркониевого сплава, поверхностно-легированного титаном, что не позволяет рассматривать такой способ обработки для защиты оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов.

Полученные результаты по высокодозовой ионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr-1Nb могут быть использованы как для создания функциональных защитных слоев на поверхности циркониевых сплавов, так и для контроля микроструктуры поверхностно-модифицированного слоя для различных применений в промышленности или медицине.

Список литературы

1. Sarkar A. et al. High temperature deformation behavior of Zr-1Nb alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 703. – P. 56-66.
2. Lee C. M., Mok Y. K., Sohn D. S. High-temperature steam oxidation and oxide crack effects of Zr-1Nb-1Sn-0.1 Fe fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Vol. 496. – P. 343-352.
3. Ensor B., Lucente, A.M., Frederick M. J., Sutliff, J., Motta A.T. The role of hydrogen in zirconium alloy corrosion //J. Nucl. Mater. – 2017. – Vol. 496. – P. 301–312.
4. Kishore R. Effect of hydrogen on the creep behavior of Zr-2.5%Nb alloy at 723 K //J. Nucl. Mater. – 2009. – Vol. 385. – P. 591–594, doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.034.
5. Duan Z. et al. Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors //Nuclear Engineering and Design. – 2017. – Vol. 316. – P. 131-150.
6. Azevedo C. R. F. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors //Engineering Failure Analysis. – 2011. – Vol. 18, № 8. – P. 1943-1962.
7. Bell B. D. C. et al. The effect of Nb on the corrosion and hydrogen pick-up of Zr alloys //Acta Materialia. – 2017. – Vol. 132. – P. 425-431.
8. Jin D. et al. Investigation on the oxidation and corrosion behaviors of FeCrZr alloy as a protective material for Zr cladding //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 753. – P. 532-542.
9. Lee C. M., Mok Y. K., Sohn D. S. High-temperature steam oxidation and oxide crack effects of Zr-1Nb-1Sn-0.1 Fe fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Vol. 496. – P. 343-352.
10. N. Minin, T. Vlček, Post-Fukushima performance of the major global nuclear technology providers, Energy Strategy Rev. 21 (2018) 98–110.
11. Batra I. S. et al. Mitigation of hydride embrittlement of zirconium by yttrium //Journal of Nuclear Materials. – 2009. – Vol. 389, № 3. – P. 500-503.

12. Xing W. et al. Unified mechanism for hydrogen trapping at metal vacancies //International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, № 21. – P. 11321-11327.
13. Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Murashkina T.L., Kurochkin A.V., Shanenkova Y., Obrosov A. Hydrogen sorption kinetics of SiC-coated Zr-1Nb alloy //Coatings. – 2019. – Vol. 9. – Art. number 31.
14. Sidelev D.V., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Krivobokov V.P. Nickel-chromium (Ni–Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings //Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 369. – P. 69–78.
15. Tang C., Stueber M., Seifert H.J., Steinbrueck M. Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings //Corrosion Reviews. – 2017. – Vol. 35. – P. 141–165.
16. Duan Z., Yang H., Satoh Y., Murakami K., Kano S., Zhao Z., Shen J., Abe H. Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors //Nuclear Energy Design. – 2017. – Vol. 316. – P. 131–150.
17. Alat E. et al. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 478. – P. 236-244.
18. Kim I. et al. TiN-based coatings on fuel cladding tubes for advanced nuclear reactors //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol. 429, № 1. – P. 143-148.
19. Zou Z. et al. Effect of voltage on properties of microarc oxidation films prepared in phosphate electrolyte on Zr–1Nb alloy //Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 222. – P. 62-67.
20. Pushilina N. S. et al. Microstructure changes in Zr–1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 284. – P. 63-68.
21. Kashkarov E., Nikitenkov N., Sutygina A., Laptev R. et al. Microstructure, defect structure and hydrogen trapping in zirconium alloy Zr-1Nb treated by plasma immersion Ti ion implantation and deposition //J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 732. – P. 80–87.

22. Kashkarov E. B., Nikitenkov N. N., Sutygina A. N., Obrosov A., et al. Hydrogen absorption by Ti-implanted Zr-1Nb alloy //Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – P. 2484–2491.
23. Peng D.Q., Bai X.D., Pan F., Sun H., Chen B.S. Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1 M H₂SO₄ //Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 252. – P. 2196–2203.
24. Obrosov A., Sutygina A., Manakhov A. et al. Oxidation Behavior of Zr–1Nb Corroded in Air at 400 °C after Plasma Immersion Titanium Implantation //Metals (Basel). – 2018. – Vol. 8, № 27. – P. 1–16.
25. Ryabchikov A. I., Kashkarov E. B., Pushilina N. S. et al. High-intensity low energy titanium ion implantation into zirconium alloy //Appl. Surf. Sci. – 2018. – Vol. 439. – P. 106–112.
26. B. Cox, “Zirconium Alloy Corrosion,” in Uhlig’s Corrosion Handbook, John Wiley and Sons, New York, 2000, p. 905.
27. C. Lemaignan, “Corrosion of Zirconium Alloy Components in Light Water Reactors,” ASM Metals Handbook, Vol. 13C Corrosion: Environments and Industries, p. 415 (ASM International, 2006: Metals Park, OH).
28. B. Cox, “Oxidation of Zirconium and Its Alloys,” in Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 5, p. 173, Eds. M. G. Fontana and R. W. Staehle (Plenum Press, 1976: New York, NY).
29. B. Cox, F. Garzarolli, R. Adamson, P. Rudling and A. Strasser, “Fuel Material Technology Report, Volume 1,” Advanced Nuclear Technology International (ANT), Skultuna, Sweden (October 2006).
30. ASTM International, “Standard Specification for Zirconium and Zirconium Alloy Ingots for Nuclear Application,” Standard B 350, West Conshohocken, PA, 2007.
31. R. Adamson, “Introduction” in Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys, A. N. T. International, Skultuna, Sweden (October 2007), p. 1-1.

32. F. Garzarolli, “Key Parameters that Affect Corrosion Mechanisms and Rate,” in *Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys*, A. N. T. International, Skultuna, Sweden (October 2007), pp. 3-1 to 3-47.
33. Raul B. Rebak, Yang-Pi Lin and Young-Jin Kim. Review on electrochemical corrosion of zirconium alloys in high temperature water // *Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*. – 2009.
34. B. Cox, “Some thoughts on the mechanisms of inreactor corrosion of zirconium alloys,” *J. of Nuclear Materials*, Vol. 336, pages 331-368 (February 2005).
35. D. F. Taylor, “Microstructural aspects of Zircaloy nodular corrosion in steam,” *Journal of Nuclear Materials*, Volume 277, Issues 2-3, February 2000, Pages 295-314.
36. D. Charquet, “Influence of precipitate density on the nodular corrosion resistance of Zr–Sn–Fe–Cr alloys at 500°C,” *Journal of Nuclear Materials*, Volume 288, Issues 2-3, February 2001, Pages 237- 240.
37. S. F. Chen and R. B. Adamson, “Observation of Shadow Phenomenon on Zr Alloys,” *Procc. ANS 1994 International Topical Meeting in Light Water Reactor Fuel Performance*, West Palm Beach, FL 17- 21 April 1994.
38. G. Lysell, A.-C. Nystrand, and M. Ullberg, “Shadow Corrosion Mechanism of Zircaloy,” *Journal of ASTM International*, June/2005 Vol. 2, No 6, paper ID JAI12374 – also in proceedings of the 14th International Symposium “Zirconium in the Nuclear Industry,” Stockholm, Sweden, 13-17 June 2004, ASTM International, STP 1467, P. Rudling & B. Kammenzind eds. (2005), pp. 445-461.
39. Adamson, R. B.; Lutz, D. R.; Davies, J. H. Hot cell observations of shadow corrosion phenomena. In *Proceedings Fachtagung der KTG-Fachgruppe, Brennelemente und Kernbautelle, Forschungszentrum Karlsruhe*, Feb 29–Mar 1, 2000.
40. R. Adamson, “Shadow Corrosion” in *Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys*, A. N. T. International, Skultuna, Sweden (October 2007), p. 4-12.
41. C. Duriez, D. Drouan, G. Pouzadoux, Reaction in air and in nitrogen of pre-oxidised zircaloy-4 and M5™ claddings, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 84–95.

42. C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet, F. Enoch, Zircaloy-4 and M5® high temperature oxidation and nitriding in air, *J. Nucl. Mater.* 380 (2008) 30–45.
43. M. Lasserre, V. Peres, M. Pijolat, O. Coindreau, C. Duriez, J.P. Mardon, Qualitative analysis of Zircaloy-4 cladding air degradation in O₂-N₂ mixtures at high temperature, *Mater. Corros.* 65 (2014) 250–259.
44. M. Steinbrück, M. Böttcher, Air oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLO™ cladding alloys at high temperatures, *J. Nucl. Mater.* 414 (2011) 276–285.
45. M. Steinbrück, Prototypical experiments relating to air oxidation of Zircaloy-4 at high temperatures, *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 531–544.
46. M. Steinbrück, S. Schaffer, High-temperature oxidation of Zircaloy-4 in oxygen-nitrogen mixtures, *Oxid. Met.* 85 (2016) 245–262, <https://doi.org/10.1007/s11085-015-9572-1>.
47. E.T. Hayes, A.H. Roberson, Some effects of heating zirconium in air, oxygen, and nitrogen, *J. Electrochem. Soc.* 96 (1949) 142–151.
48. B. Cox, V.G. Kristsky, C. Lemaignan, V. Polley, I.G. Ritchie, H. Ruhmann, V.N. Shishov, *Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants*, Vienna, Austria, 1998.
49. M. Lasserre, V. Peres, M. Pijolat, O. Coindreau, C. Duriez, J.P. Mardon, Modelling of Zircaloy-4 accelerated degradation kinetics in nitrogen–oxygen mixtures at 850 °C, *J. Nucl. Mater.* 462 (2015) 221–229.
50. M. Lasserre, O. Coindreau, M. Mermoux, M. Pijolat, V. Peres, J.P. Mardon, Study of Zircaloy-4 cladding air degradation at high temperature, *Proceedings of the International Conference Nuclear Engineering ICONE21-16440*, 2013, pp. 1–9.
51. E. Beuzet, J.S. Lamy, A. Bretault, E. Simoni, Modelling of Zry-4 cladding oxidation by air, under severe accident conditions using the MAAP4 code, *Nucl. Eng. Des.* 241 (2011) 1217–1224.
52. B. Cox, Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, *J. Nucl. Mater.* 336 (2005) 331–368.
53. Jordan L. Vandegrift, Patrick M. Pricea, John-Paul Strouda, Clemente J. Pargad, Isabella J. Van Rooyend, Brian J. Jaques, Darryl P. Butta, Oxidation behavior

of Zirconium, Zircaloy-3, Zircaloy-4, Zr-1Nb, and Zr2.5Nb in air and oxygen, J. Nucl. Mater. and Energy 20 (2019) 100692.

54. C. Duriez, D. Drouan, G. Pouzadoux. Reaction in air and in nitrogen of pre-oxidised Zircaloy-4 and M5™ cladding // Journal of Nuclear Materials. 2013, v. 441, p. 84-95.

55. C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet, F. Enoch. Zircaloy-4 and M5™ high temperature oxidation and nitriding in air // Journal of Nuclear Materials. 2008, v. 380, p. 30-45.

56. K. Sridharan, S.P. Harrington, A.K. Johnson, J.R. Licht, M.H. Anderson, T.R. Allen. Oxidation of plasma surface modified zirconium alloy in pressurized high temperature water // Materials and Design. 2007, v. 28, p. 1177-1185.

57. Xinde Bai, Jian Xu, Fei He, Yudian Fan. The air oxidation of yttrium ion implanted zircaloy-4 at 500°C // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2000, v. 160, p. 49-53.

58. Kurt A. Terrani, Chad M. Parish, Dongwon Shin, Bruce A. Pint. Protection of zirconium by alumina- and chromia-forming iron alloys under high-temperature steam exposure // Journal of Nuclear Materials. 2013, v. 438, p. 64-71.

59. Jeong-Yong Park, Il-Hyun Kim, Yang-Il Jung, Hyun-Gil Kim, Dong-Jun Park, Byung-Kwon Choi. High temperature steam oxidation of Al₃Ti-based alloys for the oxidation-resistant surface layer on Zr fuel claddings // Journal of Nuclear Materials. 2013, v. 437, p. 75-80.

60. I.A. Petelguzov. Influence of aluminum and chromium covering on oxidation zirconium and some his alloys // VANT. 2012, №2(78), p. 114-119.

61. С.В. Иванова, Э.М. Глаговский, И.А. Хазов, В.К. Орлов, И.А. Шлёпов, К.Н. Никитин, Ю.В. Дубровский, Е.А. Денисов. Модификация поверхности циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах с целью повышения их эксплуатационных свойств // Физика и химия обработки материалов. 2009, №3, с. 5-17.

62. S.A. Firstov, M.P. Brodnikovskiy, Yu.E. Zubets, S.V. Danko, E.A. Rokitskaya, D.A. Bahonskiy. Influence of composition and structure on strength of Zr-Cr system alloys // VANT. 2009. №4-2(94), p. 185-191.
63. Hindam H., Whittle D. P. Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys //Oxidation of metals. – 1982. – Т. 18. – №. 5. – С. 245-284.
64. Селезнева Л.В., Бушмин Б.В., и др. Взаимодействие водорода с циркониевым сплавом с вакуумными ионно-плазменными покрытиями // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – Вып. 2. – С. 108-111.
65. Журавлева П. Л. и др. Исследование структуры однослойных покрытий TiN и многослойных покрытий TiN/ZrN //Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – С. 112-116.
66. Антимонова А.А., Габис И.Е., Дубровский В.А., Денисов Е.А., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А., Полонский, К.Я., Хазов И.А. Кинетика взаимодействия водорода с плазмонапыленным нитридом титана // Аннотации докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-01»: Саров, 2001. – С. 43-45.
67. Курдюмов А. А. Взаимодействие водорода с циркониевым сплавом с вакуумными ионно-плазменными покрытиями //Время. – Т. 20. – С. 0.
68. Kim I. et al. TiN-based coatings on fuel cladding tubes for advanced nuclear reactors //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Т. 429. – №. 1. – С. 143-148.
69. Rudenja S. et al. Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates //Surface and Coatings Technology. – 1999. – Т. 114. – №. 2. – С. 129-136.
70. Chen L. et al. Effect of yttrium addition on microstructure and orientation of hydride precipitation in Zr-1Nb alloy //International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Т. 39. – №. 36. – С. 21116-21126.
71. Batra I. S. et al. Hydride embrittlement and oxidation resistance of some Zr– Nb–Y alloys //Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Т. 434. – №. 1. – С. 389-394.

72. Пушилина Н. С. Исследование модификации поверхности циркониевого сплава импульсным электронным пучком. – Томск, 2011.

73. Чернов И.П., Пушилина Н.С., Иванова С.В., Кренинг Х.В., Коваль Н.Н., Ларионов В.В., Лидер А.М., Степанова Е.Н., Степанова О.М., Черданцев Ю.П. Свойства и структурное состояние слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком и насыщенного водородом // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – №. 3 – С. 81.

74. R. Mahapatra, S. Maikap, G.S. Kar, S.K. Ray. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials //Solid-State Electron. – 2005. – Т. 49. – С. 449-452.

75. Анищик В. М., Углов В. В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками //Минск: БГУ. – 2003. – С. 155-161.

76. Гринберг Б. А., Иванов М. А. Интерметаллиды Ni3Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение //Екатеринбург: УрО РАН. – 2002. – Т. 360. – С. 4.

77. Попова Н. А. и др. Формирование наноразмерных интерметаллидных фаз в условиях имплантации ионами алюминия титановых мишеней. – 2012.

78. Peng D. Q. et al. Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1M H₂SO₄ //Applied surface science. – 2006. – Т. 252. – №. 6. – С. 2196-2203.

79. Zhanga X.Y., Wan Г, Q., Baib X.D., Jina Z.X. Effect of Titanium ion implantation on the oxidation behaviour of zircalloy-4 // Vacuum. – 2006. – V. 80. – P. 1003-1006.

80. Sridharan K, Harrington SP, Johnson AK, Licht JR, Anderson MH, Allen TR. Oxidation of plasma surface modified zirconium alloy in pressurized high temperature water. Mater Des 2007; 28: 1177–1185.

81. Peng DQ, Bai XD, Pan F, Sun H, Chen BS. Influence of aluminum ions implanted on oxidation behavior of ZIRLO alloy at 500°C. *Vacuum* 2006; 80: 530–536.
82. Abdelrazek ID, Sharkawy SW, El-Sayed HA. Pyrolytic carbon coating of Zircaloy-4 tubes at relatively low temperatures. *J Nucl Mater* 1997; 249: 159–164.
83. Škarohlíd J, Ashcheulov P, Jäger A, Racek J, Taylor A, Shao L. Nanosized polycrystalline diamond cladding for surface protection of zirconium nuclear fuel tubes. *J Mater Process Technol* 2014; 214: 2600–2605.
84. Ashcheulov P, Škoda R, Škarohlíd J, Taylor A, Fekete L, Fendrych F, Vega R, Shao L, Kalvoda L, Vratislav S, Cháb V, Horáková K, Kůsová K, Klimša L, Kopeček J, Sajdl P, Macák J, Johnson S, Kratochvilova I. Thin polycrystalline diamond films protecting zirconium alloys surfaces: from technology to layer analysis and application in nuclear facilities. *Appl Surf Sci* 2015; 359: 621–628.
85. Kim HG, Kim IH, Jung YI, Park DJ, Park JY, Koo YH. Application of coating technology on zirconium-based alloy to decrease high-temperature oxidation. In: Comstock C, Barberis P, editors. *Zirconium in the nuclear industry, 17th International Symposium*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014: 346–369.
86. Hwasung Y, Ben M, Robert M, David B, Xu P, Kumar S. Development of zirconium-silicide coatings for accident tolerant zirconium-alloy fuel cladding. In: *Proceedings of International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP 2016*, San Francisco, USA, April 17–20, 2016: 2126–2131.
87. Hauffe K. Oxidation and corrosion of tin-coated Zircaloy-4. *J Electrochem Soc* 1976; 123: 595–602
88. Sridharan K, Harrington SP, Johnson AK, Licht JR, Anderson MH, Allen TR. Oxidation of plasma surface modified zirconium alloy in pressurized high temperature water. *Mater Des* 2007; 28: 1177–1185
89. Brachet JC, Saux M, Le Flem M, Le Urvoy S, Rouesne E, Guilbert T, Cobac C, Lahogue F, Rousselot J, Tupin M, Billaud P, Hossepied C, Schuster F, Lomello F, Billard A, Velisa G, Monsifrot E, Bischoff J, Ambard A. On-going studies

at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRs fuel. In: Proceedings of 2015 LWR Fuel Performance/TopFuel, Zurich, Switzerland, September 13–19, 2015: 31–38.

90. Idarraga-Trujillo I, Flem MLE, Brachet JC, Saux MLE, Hamon D, Muller S, Vandenberghe V, Tupin M, Papin E, Monsifrot E, Billard A, Schuster S. Assessment at CEA of coated nuclear fuel cladding for LWRs with increased margins in LOCA and beyond LOCA conditions. In: Proceeding of LWR Fuel Performance Meeting/TopFuel, Charlotte, USA, September 15–19, 2013: 860–867.

91. Ivanova SV, Glagovsky EM, Nikonorov KY, Belugin II, Khazov IA. Methods to increase corrosion stability and wear resistance. In: Proceeding of LWR Fuel Performance Meeting/TopFuel, Charlotte, USA, September 15–19, 2013: 334–350.

92. Kim HG, Kim IH, Jung YI, Park DJ, Park JY, Koo YH. High-temperature oxidation behavior of Cr-coated zirconium alloy. In: Proceeding of LWR Fuel Performance Meeting/TopFuel, Charlotte, USA, September 15–19, 2013: 842–846.

93. Park JH, Kim HG, Park J, Jung YI, Park DJ, Koo YH. High temperature steam-oxidation behavior of arc ion plated Cr coatings for accident tolerant fuel claddings. *Surf Coat Technol* 2015; 280: 256–259.

94. Kim HG, Kim IH, Jung YI, Park DJ, Park JY, Koo YH. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating. *J Nucl Mater* 2016; 465: 531–539.

95. Park DJ, Kim HG, Jung Y, Park JH, Yang JH, Koo YH. Behavior of an improved Zr fuel cladding with oxidation resistant coating under loss-of-coolant accident conditions. *J Nucl Mater* 2016; 482: 75–82.

96. Carr J, Vasudevamurthy G, Snead L, Hinderliter B, Massey C. Investigations of aluminum-doped self-healing Zircaloy surfaces in context of accident-tolerant fuel cladding research. *J Mater Eng Perform* 2016; 25: 2347–2355.

97. Luscher WG, Gilbert ER, Pitman SG, Love EF. Surface modification of Zircaloy-4 substrates with nickel zirconium intermetallics. *J Nucl Mater* 2013; 433: 514–522.

98. Terrani KA, Parish CM, Shin D, Pint BA. Protection of zirconium by alumina- and chromia-forming iron alloys under high-temperature steam exposure. *J Nucl Mater* 2013; 438: 64–71.
99. Zhong W, Mouche PA, Hana X, Heuser BJ, Mandapaka KK, Was GS. Performance of iron-chromium-aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions. *J Nucl Mater* 2016; 470: 327–338.
100. Baney HR, Tulenko JS. An innovative ceramic corrosion protection system for Zircaloy cladding. No. DE-FG03-99SF21882. University of Florida, 2003.
101. Hui R, Cook W, Sun C, Xie Y, Yao P, Miles J, Olive R, Li J, Zheng W, Zhang L. Deposition, characterization and performance evaluation of ceramic coatings on metallic substrates for supercritical water-cooled reactors. *Surf Coat Technol* 2011; 205: 3512–3519.
102. Al-Olayyan Y, Fuchs GE, Baney R, Tulenko J. The effect of Zircaloy-4 substrate surface condition on the adhesion strength and corrosion of SiC coatings. *J Nucl Mater* 2005; 346: 109–119.
103. Pantano M, Avincola V, De Seze PA, McKrell T, Kazimi MS. High temperature steam oxidation performance of MAX phase (Ti₂AlC) coated ZIRLO. In: *Proceedings of International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP 2014*, Charlotte, USA, April 6–9, 2014: 2126–2135.
104. Maier BR, Garcia-Diaz BL, Hauch B, Olson LC, Sindelar RL, Sridharan K. Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding. *J Nucl Mater* 2015; 466: 712–717.
105. Tang C, Stueber M, Steinbrueck M, Grosse M, Ulrich S, Seifert HJ. Assessment of high-temperature steam oxidation behavior of Zircaloy-4 with Ti₂AlC coating deposited by magnetron sputtering. In: *Proceeding of the Nuclear Materials Conference*, Montpellier, France, November 7–11, 2016.
106. Yeom H, Hauch B, Cao G, Garcia-Diaz B, Martinez-Rodriguez M, Colon-Mercado H, Olson L, Sridharan K. Laser surface annealing and characterization of

Ti₂AlC plasma vapor deposition coating on zirconium-alloy substrate. *Thin Solid Films* 2016; 615: 202–209.

107. Roberts DA. Magnetron sputtering and corrosion of Ti-Al-C and Cr-Al-C coatings for Zr-alloy nuclear fuel cladding. Master's thesis, University of Tennessee, 2016.

108. Sung JH, Kim TH, Kim SS. Fretting damage of TiN coated Zircaloy-4 tube. *Wear* 2001; 250: 658–664.

109. Khatkhatay F, Jiao L, Jian J, Zhang W, Jiao Z, Gan J, Zhang H, Zhang X, Wang H. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water. *J Nucl Mater* 2014; 451: 346–351.

110. Alat E, Motta AT, Comstock RJ, Partezana JM, Wolfe DE. Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding. *Surf Coat Technol* 2015; 281: 133–143.

111. Nieuwenhove R, Van Daub K, Nordin H, Van Nieuwenhove R, Nordin H. Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4. *J Nucl Mater* 2015; 467: 260–270.

112. Jin D, Yang F, Zou Z, Gu L, Zhao X, Guo F, Xiao P. A study of the zirconium alloy protection by Cr₃C₂-NiCr coating for nuclear reactor application. *Surf Coat Technol* 2016; 287: 55–60.

113. Park ST. Amorphous alumina oxidation protective coating for Zircaloy based on a compositional gradient layer system. Ph.D. thesis, University of Florida, 2004.

114. Wiklund U, Hedenqvist P, Hogmark S, Stridh B, Arbell M. Multilayer coatings as corrosion protection of Zircaloy. *Surf Coat Technol* 1996; 86: 530–534.

115. Alat E, Motta AT, Comstock RJ, Partezana JM, Wolfe DE. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding. *J Nucl Mater* 2016; 478: 236–244.

116. A.I. Ryabchikov, P.S. Ananin, S.V. Dektyarev, D.O. Sivin, A.E. Shevelev, High intensity metal ion beam generation, *Vacuum* 143 (2017) 447-453.

117. Kashkarov, E.B., Ryabchikov, A.I., Kurochkin, A.V., Syrtanov, M.S., Shevelev, A.E., Obrosof, A., Weiß, S. Hydrogen interaction with deep surface modified Zr-1Nb alloy by high intensity Ti Ion implantation (2018) *Metals*, 8 (12), статья № 1081

118. Ryabchikov A.I., Stepanov I.B., Dektjarev S.V., and Sergeev O.V. Vacuum arc ion and plasma source Raduga 5 for materials treatment // *Review of Scientific Instruments*. – 1998. –V. 69. – P. 810–813.

119. Ryabchikov A. I. et al. High-intensity low energy titanium ion implantation into zirconium alloy // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 439. – PP. 106-112.

120. W.F. Cui, C.J. Shao *Surface & Coatings Technology* 283 (2015) 101–107.

121. ГОСТ 12.1.029-80 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства и методы защиты от шума. Классификация. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.

122. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Минздрав России. – Москва. – 1997.

123. СанПин 23-05-95 Естественное и искусственное освещение.

124. Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. Инструкция по охране труда при хранении и эксплуатации газовых баллонов [Электронный ресурс] – Режим доступа <http://docs.cntd.ru/document/1200039245>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения: 25.05.2019).

125. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. Минздрав России. – Москва. – 1996.

126. ГОСТ12.1.002-84. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах. Издательство стандартов. – Москва. – 1984.

127. ГОСТ 12.1.006-84. Система стандартов безопасности труда. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. Издательство стандартов. – Москва. – 1984.

128. ПУЭ-7 Правила устройства электроустановок 2009 г.

129. ГОСТ 12.1.045-84. Система стандартов безопасности труда. Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. Издательство стандартов. – Москва. - 1984. 106.

130. Федеральный закон Российской Федерации от 21.12.1994 N 69-ФЗ (ред. от 12.03.2014) "О пожарной безопасности".

131. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности".

132. ПБ 03-576-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

133. ГОСТ 12.2.085-2002 «Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности».

Приложение А

Literature Review

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ81	Захарченко Светлана Александровна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Научный сотрудник ОЭФ	Кашкаров Егор Борисович	к.ф.-м.н., доцент		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Утягина Янина Викторовна			

Introduction

The accident at the Fukushima Daiichi power plant occurred in 2011 gave impetus to international research on the development of protective coatings for nuclear cladding tubes. Besides zirconium claddings are resistant to corrosion and oxidation under the normal operating temperature, they cannot ensure the protection of light-water reactors under loss-of-coolant accident (LOCA) conditions. The accelerated corrosion reaction in water steam at 1100-1200 °C leads to generation of explosive hydrogen and degradation of mechanical properties of nuclear fuel claddings. Currently, the deposition of protective coatings such as Cr, SiC, CrN, TiN/TiAlN and other are being developed to increase oxidation resistance of zirconium alloy. However, the adhesion properties of protective coatings are the weaknesses of coating technology; therefore, surface modification by charged particle beams has also been developed. A high-intensity implantation of low-energy titanium ions can be implemented to form a deep modified layer providing enhanced mechanical and tribological properties of zirconium alloys. However, the oxidation resistance of the Ti-doped surface modified zirconium alloy has not been studied. In the present work, the high-temperature corrosion behavior of E110 zirconium alloy with a surface modified layer formed by high-intensity ion implantation was considered.

Corrosion of Zirconium Alloys in Air and in a Stream of Water Vapor

Cladding and other structural support around the fuel area in a water cooled nuclear reactor are made of zirconium (Zr) alloys. Zirconium alloys have very small amount of alloying elements added principally to increase their mechanical properties and resistance to corrosion. Zr is the preferred material for cladding because of its very low absorption cross-section of thermal neutrons. Zr alloys were developed for nuclear applications and were not initially used for other industrial applications such as the chemical process industry basically due to its higher cost. Zr alloys can be used in

nuclear power applications since their uniform corrosion rate in water and steam at temperatures in the order of 300 to 400°C was acceptable. This was especially true because the lifetime of the Zr alloy components within the reactor is limited. Each bundle of fuel was initially designed to last three cycles or only approximately 3 years. However, in recent years, higher burn-up conditions are used and each bundle may have service lives in the order of 6 years. This life extension demand has increased the importance of controlling the corrosion processes of the Zr alloys in the reactor to ensure that the component (bundle) does not release radioactivity for these extended period of time.

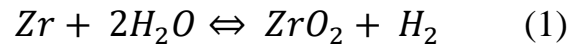
The commercial Zr alloys for nuclear power plants are listed in Table 1. These alloys are practically over 98% in weight Zr, that is, less than 2% of alloying elements. Pressurized water reactors (PWR) and Canadian CANDU reactors use mainly Zircaloy-4 as fuel cladding material and boiling water reactors (BWR) use mainly cladding made of Zircaloy-2. The main difference between Zircaloy-4 and Zircaloy-2 is the small amount of nickel (0.055%) that the Zircaloy-2 contains (Table 1). The E110 alloy is used for cladding in Eastern Europe for VVER-type reactors. The Zr2.5Nb alloy is used in CANDU reactors for pressure tubes, and the Zirlo and M5 alloys are more recent products of Westinghouse and Framatome, respectively.

Table 1. Zr Alloys in Nuclear Power

Alloy	UNS	Approximate Composition – wt%
Zircaloy-2	R60802	98.13Zr-1.45Sn-0.135Fe-0.12O-0.10Cr-0.055Ni-0.01Hf
Zircaloy-4	R60804	98.11Zr-1.45Sn-0.21Fe-0.12O-0.1Cr-0.01Hf
E110		98.92Zr-1Sn-0.014Fe-0.06O-0.0035Ni
Zr2.5Nb		97.78Zr-1Sn-1Nb-0.1Fe-0.12O
Zirlo		97.78Zr-1Sn-1Nb-0.1Fe-0.12O
M5		98.82Zr-1Nb-0.11O-0.038Fe

Oxidation of Zirconium

Zr belongs to the reactive elements family and therefore it reacts readily with oxygen and water forming a Zr oxide (ZrO_2) on the surface. The reaction of Zr with water (as in the nuclear reactor application), also produces hydrogen (Equation 1)



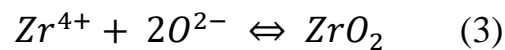
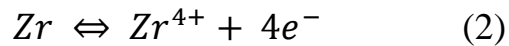
The oxidation of Zr to form ZrO₂ is not the same under all conditions. Under ideal conditions, Zr will form a lustrous black oxide in which the entire surface of the component will be covered by a similar oxide thickness of generally less than 5 μm. This is actually the desired effect for the cladding material and the oxide formation process is called “uniform corrosion”. Two of the other categories of oxidation include “nodular” corrosion and “shadow” corrosion, which have the combined effect of general corrosion plus certain areas of enhanced oxidation that can be 20 times higher than the uniform corrosion. There is evidence that both the nodular and shadow corrosion processes generated by enhanced oxidation are influenced by most types of radiation. For example, gamma or UV radiation with enough energy to overcome the band gap energy of 4-5 eV may degrade the electronic resistance of the oxide film, therefore promoting some form of local growth. These enhanced oxidation areas may subsequently spall, greatly reducing the component’s wall thickness. Uneven corrosion on Zr components (such as nodular corrosion) is a strong function of the size, distribution and composition of second phase particles (SPP) in the alloy. The SPP form by precipitation of the minor alloying elements such as Cr, Ni and Fe (Table 1). For example, in Zircaloy-2, the hexagonal Zr(FeCr)₂ and the body-centered tetragonal Zr₂(FeNi) SPPs can be found.

Corrosion Mechanisms. Uniform Corrosion

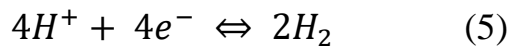
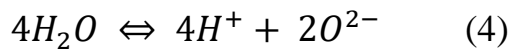
Uniform corrosion is the desired effect on a Zr alloy component in service in the nuclear reactor. Laboratory studies have shown that the oxide on Zr alloys grows at the interface between the metal and the oxide, by the diffusion of oxygen species from the outer layer of the oxide to the oxide/metal interface. In parallel, the electrons released by the metal have to diffuse outwards to the external surface of the oxide (Fig. 1). The migration of electrons to the external layer of the oxide is the rate limiting effect for oxide growth.

At the interface A/B (Figure 1), Zr is oxidized releasing electrons (Eq. 2), which migrate through the oxide and at the interface B/C they are captured by the protons in water (Eq. 5) releasing atomic or gaseous hydrogen. At the same time, the oxygen anion formed by the dissociation of water (Eq. 4) migrates in the opposite direction of the electrons (Fig. 1) to “react” with the Zr cation to form the oxide (Eq. 3).

At the Metal/Oxide interface (A/B in Fig. 1)



At the Oxide/Water interface (B/C in Fig. 1)



That is, the oxide grows at the metal surface in the border between the oxide and the metal. Since the oxide has a larger volume than the metal, compressive stresses are formed on the oxide and tensile stresses on the underlying metal. Once the oxide grows to a thickness in the order of 100 μm , spallation of the oxide may be expected. The rate controlling step for the growth of the oxide is the migration of the electrons, which is slower than the migration of oxygen anions. Zr oxide may be present under three crystallographic forms (monoclinic, cubic and/or tetragonal) depending on the conditions in which the oxides are formed.

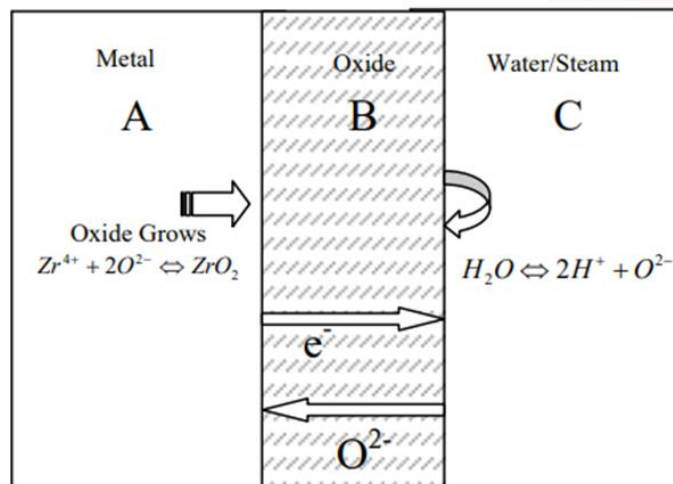


Figure 1 – Schematic representation for the oxidation of Zr in high temperature water

Figure 2 shows the cross section of an oxide film formed over a Zircaloy-4 channel material after exposure in autoclave steam at 400°C for 14 hours. The oxide has a uniform thickness of less than 1 μm . A few cracks can be seen parallel to the oxide/metal interface which probably developed by the increase of stresses during cooling. Transmission electron microscopy showed that the oxide in Fig. 2 has both the tetragonal and monoclinic crystallographic structures.

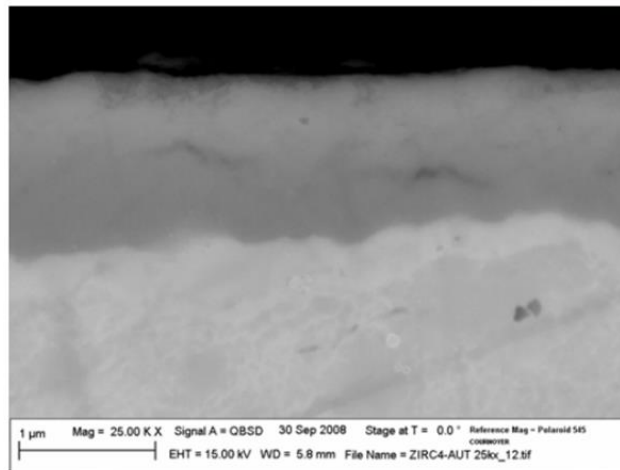


Figure 2 – Cross section of oxide formed on Zircaloy-4 after 14 hr exposure to steam at 400°C. Original Magnification X25,000

Nodular Corrosion

During the oxide growth in Zr alloys, some local instability may arise, producing spots where the oxide is thicker than in the surrounding areas. This phenomenon is generally called “nodular” corrosion. The uneven growth of oxides in certain areas of the alloy surface to form nodular corrosion has been often associated with the distribution, composition and size of second phase particles (SPP) and the local electron conductivity of the oxide film. For this reason, Cox proposed that the probable cause of nodular corrosion arises from the galvanic couple formed between the SPP and the Zr matrix, and aided by the increased conductivity of the Zr oxide film under irradiation. The SPPs are nobler than the Zr matrix and act as cathodes for the reduction reaction and therefore promoting the oxidation of the surrounding Zr matrix.

Thus, larger widely spaced larger SPP or clusters of SPP tend to promote nodular corrosion while small and randomly distributed SPP tend to produce uniform oxidation (desirable). A small particle cannot produce enough galvanic current to actively initiate nodular corrosion by oxidation of the surrounding Zr matrix. It has also been argued that a more conductive water chemistry may affect nodular corrosion by facilitating the current exchange between the anodic and cathodic regions on the surface of the component.

Under irradiation in the reactor, the smaller SPP particles dissolve and the larger ones reduce their size redistributing the alloying elements into the surrounding Zr matrix. This gradual dissolution process of the SPP changes the electronic properties of the Zr oxide film and therefore the corrosion resistance of the component. For example, after exposure to 400°C autoclave steam for 200 days, a pre-irradiated material with a dose of 6×10^{25} n/m² had a corrosion rate two times larger than the corrosion rate of a non-irradiated material.

Unlike shadow corrosion, nodular corrosion can be reproduced in the laboratory under non-irradiated conditions if the temperature is high enough (e.g.; 400°C) to allow for important galvanic currents between the SPP and the matrix. Figure 3 shows a SEM image of nodular corrosion after autoclaving a Zircaloy-2 tube sample (having a susceptible microstructure) for 72 hrs in 400°C steam at 1500 psia (ASTM G 2). The raised areas or “nodules” appear white under optical conditions (not shown).

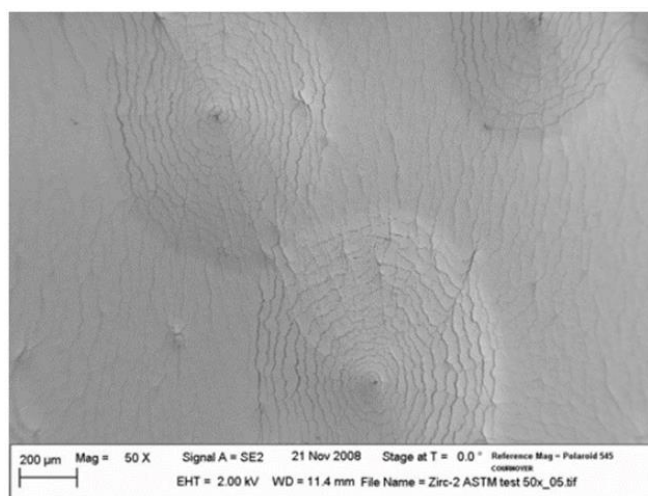


Figure 3 – Nodular corrosion formed on a susceptible Zircaloy-2 tube sample after ASTM G 2 testing in steam at 400°C. Original Magnification X50

Shadow Corrosion

In operating nuclear power plants, accelerated growth of Zr oxides may also occur on areas of Zr alloys that are “facing” other metals such as nickel base alloys and stainless steels. This anomalous growth in the oxide of the Zr alloy is called “shadow” corrosion since the enhanced corrosion shape resembles the imprint on the other metallic component. Traditionally, two hypotheses have been used to explain this phenomenon; (1) galvanic corrosion and (2) local radiolysis; however, there are evidences that these two hypothesis may not explain all the occurrences of shadow corrosion. Lysell et al. argue that the most likely cause of shadow corrosion is the theory of galvanic corrosion. They also state that the reason shadow corrosion is not reproducible in autoclave (out-of-pile) tests is because of the photoconductivity effect caused by reactor produced radiation on the Zr alloy component.

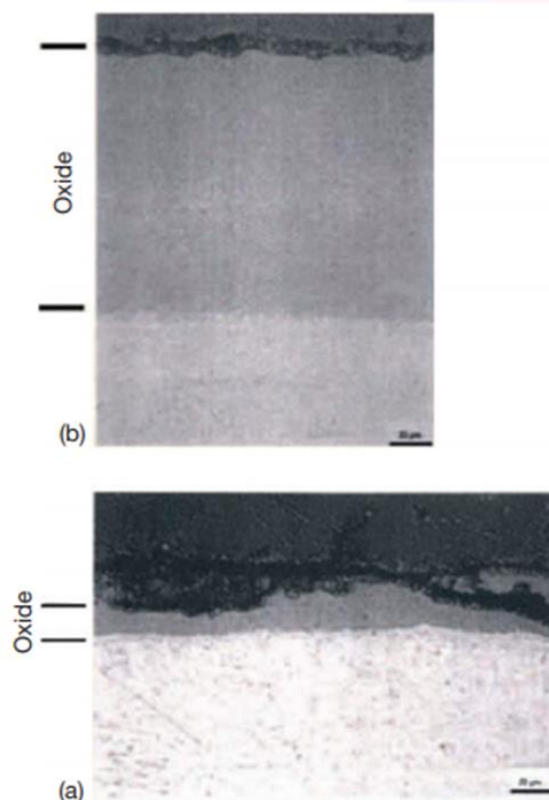


Figure 4 – Zirconium oxides near (b) and far from (a) the beam of stainless steel control blades, demonstrating the effect of shadow corrosion

The authors of [1] confirm that shadow corrosion occurs only under the influence of radiation in the reactor and has never been reproduced in autoclave laboratories. There were three mechanisms by which radiation favors the shadow corrosion process, (1) an increase in the conductivity of the oxide film on the Zr alloy, (2) an increase in the conductivity of water through its ionization, and (3) an acceleration of the molecular oxygen reduction reaction with the formation of hydroxyl anions.

Thus, shadow corrosion is observed in BWR reactors, but not in PWR reactors or in reactors with a high hydrogen content. This is an important observation, which suggests that shadow corrosion can be caused by the separation in the corrosion potential of the two types of materials involved in shadow corrosion in the reactor environment. That is, when hydrogen is present in the system, this makes both materials have a low (and probably similar) corrosion potential, and, therefore, there is no potential gap between these materials.

Nitrogen present in air has been shown by previous work to act as a catalyst for the oxidation reaction, resulting in faster oxidation kinetics and the formation of a more porous oxide when compared to oxidation in pure oxygen or steam [2]. Once the oxide reaches a critical thickness it cracks, creating a direct pathway for oxygen to reach the metal surface resulting in a transition from parabolic to faster oxidation kinetics. This transition is termed “breakaway”. The resulting oxide is porous and cracked, compromising the mechanical stability of the cladding.

It is fairly well documented that the pre-breakaway regime during zircaloy oxidation is a diffusion limited process (controlled by the diffusion of oxygen anions) during which a dense oxide layer is formed. The post-breakaway regime is controlled by the nucleation and growth of nodules at the metal/oxide interface. In the breakaway regime during corrosion in air, it is thought that three reactions take place:

1. Cracks begin to form in the dense ZrO_2 layer and ZrN and ZrO_2 form at the metal oxide interface;
2. ZrN is oxidized and the volume change results in cracks in ZrO_2 ;

3. nitrogen can become trapped between ZrO_2 and $\alpha\text{-Zr(O)}$ and form ZrN , which is then oxidized resulting in further cracking and oxidation.

In [3], the oxidative behavior of pure zirconium and its alloys (Zircaloy-3, Zircaloy-4, Zr-1Nb, Zr-2.5Nb) in an atmosphere of $\text{Ar} + 20\% \text{O}_2$ and $\text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$ was studied at temperatures in the range of 400 – 800 °C. The 20-hour isothermal (400–800 °C) oxidation results are summarized in Fig. 5. The y-axis scales vary to best display the data. All the zirconium alloys undergo breakaway during oxidation above 700 °C, whereas pure Zr experiences minimal oxidation up to 800 °C. The Zr2.5Nb oxidizes the most readily of all the materials at 600 and 700 °C up to 20 h. However, at 800 °C, as seen in the inset of Fig. 5, Zry-4 experiences breakaway almost immediately during oxidation in air which results in rapid oxidation. The difference between extent of oxidation in air and oxygen containing gases is minimal from 400–700 °C but increases dramatically at 800 °C for all alloys with largest deviations associated with the Sn and Fe based zirconium alloys, which is consistent with the non-isothermal behavior. In addition, Zr1Nb and Zr-2.5Nb both begin to spall heavily during oxidation at 800 °C in air. An important observation is that the accelerated corrosion effect of nitrogen containing air is most pronounced after breakaway for all materials tested in this study.

Macro images of specimens after 20-hour isothermal oxidation at 600, 700 and 800 °C are shown in Fig. 6.

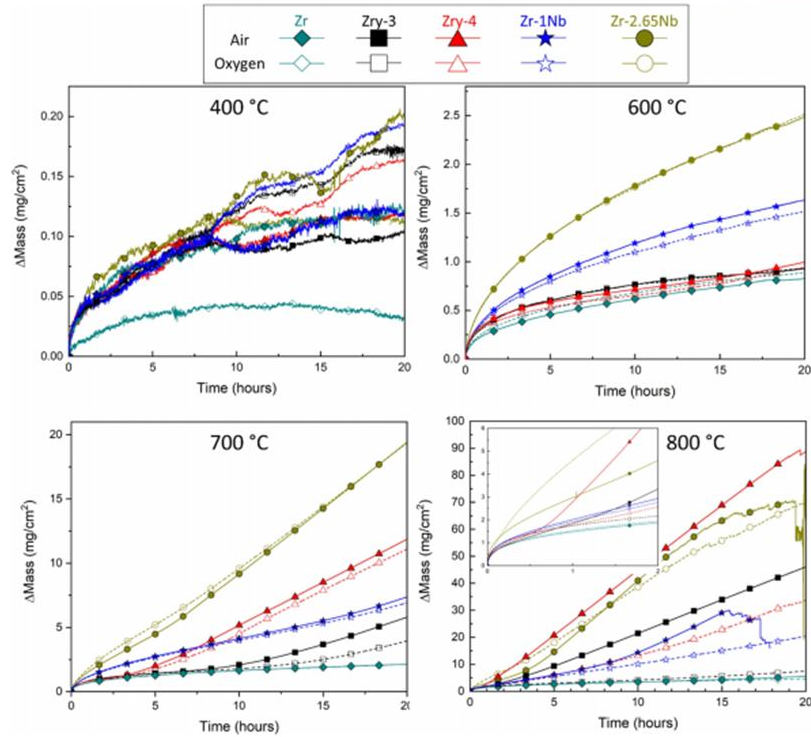


Figure 5 – Normalized mass gain versus isothermal oxidation time of Zr, Zry-3, Zry-4, Zr-1Nb, and Zr-2.5Nb in air and oxygen at 400–800 °C. The inset in the 800 °C graph is the first two hours of the isothermal oxidation showing the onset of breakaway in Zry-3, Zry-4, and Zr-2.5Nb

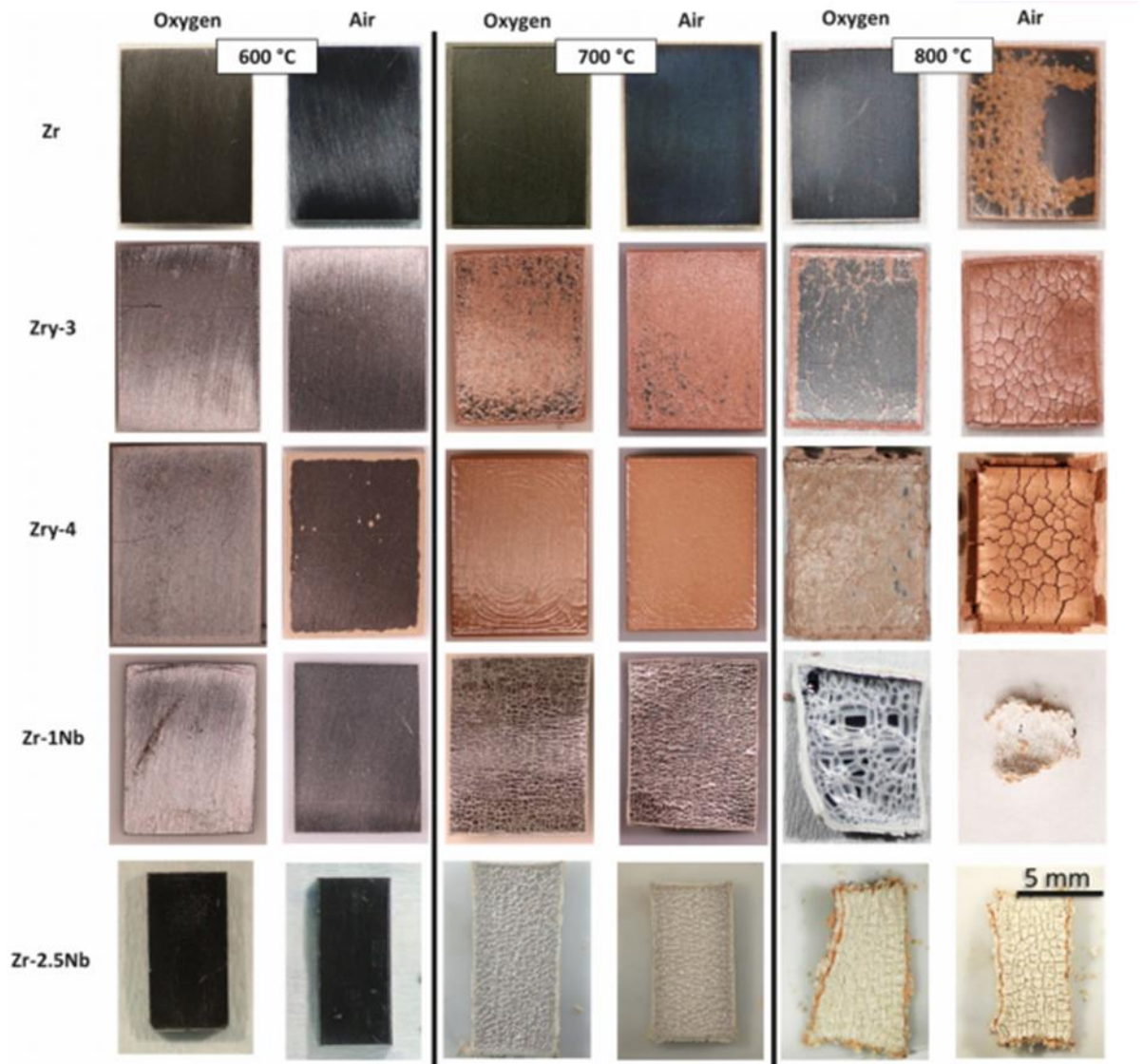


Figure 6 – Macro images of the surface of each alloy showing the material degradation after 20-hour isothermal oxidation at 600, 700, and 800 °C in air and oxygen

Cross-section images of Zry-4 after isothermal oxidation at 600 and 800 °C in air and oxygen are presented in Fig. 7 to show the change in the oxide before and after the breakaway transition.

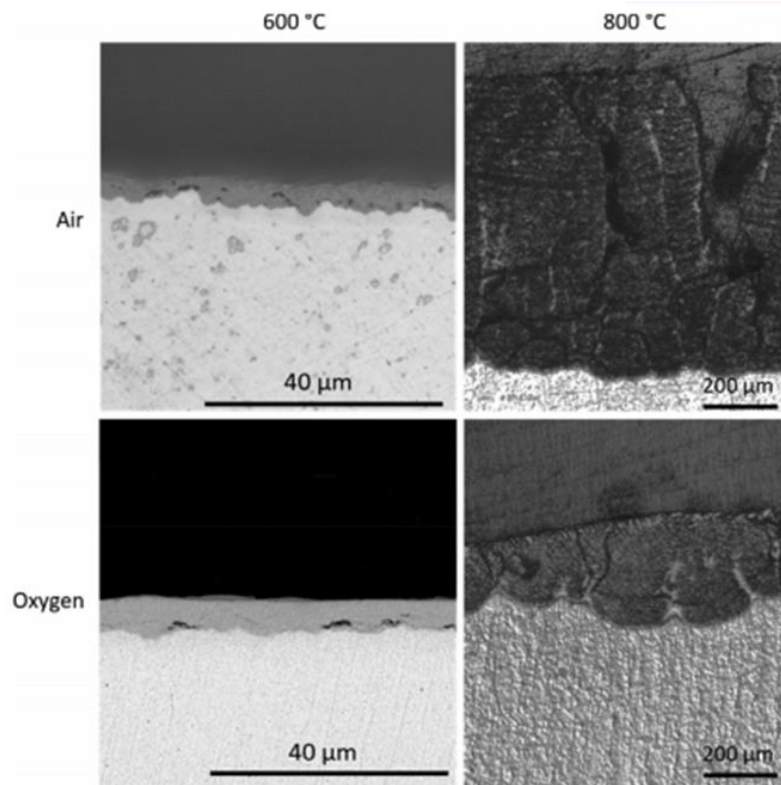


Figure 7 – Representative sample cross-sections after oxidation. The specimen shown is Zry-4 after oxidation in air and oxygen at 600 °C and 800 °C

From these images it is seen that before samples undergo breakaway (<700 °C for most alloys in this study), a dark and cohesive oxide is present. After breakaway, a thicker and non-protective oxide is present. In Zry-3 and Zry-4 the post-breakaway oxide has an orange color, while the post-breakaway oxide formed on the Nb alloys is primarily white (although a slight orange tint was observed on the corners and edges after 800 °C oxidation). The Sn–Fe based alloys develop post-breakaway oxide first on the corners and edges as well as isolated nodules on the surface of the samples. The Nb alloys form a network of horizontal cracks on the surface, inside of which the white post-breakaway oxide forms. The effect of nitrogen on the oxidation behavior of the zirconium alloys is seen most clearly after oxidation at 800 °C: oxidation in air results in a cracked oxide, while the oxide formed in oxygen remains comparatively cohesive. After oxidation at temperatures higher than 600 °C, Zr-1Nb becomes mechanically deformed; which is likely attributed to these samples being thinner than the other

alloys. During oxidation at 800 °C in oxygen, Zr-1Nb becomes severely mechanically deformed and, in air, most of the sample has oxidized and spalled off.

References

1. R. Adamson, “Shadow Corrosion” in Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys, A. N. T. International, Skultuna, Sweden (October 2007), p. 4-12.
2. M. Steinbrück, S. Schaffer, High-temperature oxidation of Zircaloy-4 in oxygen nitrogen mixtures, *Oxid. Met.* 85 (2016) 245–262.
3. Jordan L. Vandegrift, Patrick M. Pricea, John-Paul Strouda, Clemente J. Pargad, Isabella J. Van Rooyend, Brian J. Jaques, Darryl P. Butta, Oxidation behavior of Zirconium, Zircaloy-3, Zircaloy-4, Zr-1Nb, and Zr2.5Nb in air and oxygen, *J. Nucl. Mater. and Energy* 20 (2019) 100692.